ÜBER

DAS ELEKTROMOTORISCHE VERHALTEN DER PLATINVERBINDUNGEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

PERCY E. SPIELMANN

B. Sc. (HONS.) LONDON

AUS LONDON

BASEL

BUCHDRUCKEREI WALZ & MIÉVILLE

1908

ÜBER

DAS ELEKTROMOTORISCHE VERHALTEN DER PLATINVERBINDUNGEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

PERCY E. SPIELMANN

B. Sc. (HONS.) LONDON

AUS LONDON

BASEL

BUCHDRUCKEREI WALZ & MIÉVILLE

1908

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professor Dr. *R. Nietzki* und Professor Dr. *A. Hagenbach*.

Basel, den 10. Juli 1908.

Professor Dr. **F. Zschokke**
Dekan.

Vorliegende Arbeit wurde im Elektrotechnischen Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. *Richard Lorenz*, auf dessen Veranlassung diese Arbeit unternommen wurde, spreche ich meinen besten Dank für seinen regen Beistand und wertvollen Rat aus. Desgleichen Herrn Privatdozent Dr. *Felix Kaufler* und Herrn Assistent Dr. *Erwin Lauber* für ihre vielfache Unterstützung.

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546714_0113

GESCHICHTLICHES.

Seit *Schönbein*[1] und *Grove*[2] wurde eine grosse Anzahl von Untersuchungen ausgeführt, welche sich auf die Gaselektroden im allgemeinen und im speziellen auf die Wasserstoff-Sauerstoff-Kette beziehen.

Die Bibliographie hierüber ist von *Bose*[3] zusammengestellt worden und es seien nachstehend nur jene Arbeiten angeführt, welche für das vorliegende Thema von Belang sind.

Smale[4] fand, dass die E. M. K. der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette, unabhängig von der Natur des Elektrolyten, 1,075 V betrage; *Glaser*[5] leitete den Wert 1,078 ab, *Hoeper*[6] fand in $^n/_{10}$ Salzsäure den Wert 1,113 V. In der Folgezeit beschäftigten sich eine Reihe von Forschern unabhängig von einander mit diesem Problem.

Crotogino[7] gelangte zu dem Werte von 1,073 V, *Wilsmore*[8] fand, dass das Potential 4—6 Tage stieg und hierauf bei 1,12 V konstant blieb. *Bose*[9] erhielt den Wert 1,106 V; später erhielt er bei starker Elektrolyse von verd. H_2SO_4 zwischen Platinpolen einen höheren Wert, nämlich 1,12 V, der sich einem oberen Grenzwert von 1,15 näherte. *Czepinsky*[10] gab die elektromotorische Kraft der Zelle zu 1,12 V an. *Wulf*[11]

---

[1] Pogg. Ann. 43, 89 (1838).
[2] Phil. Mag. (3) 14, 129. Pogg. Ann. 57 (1842).
[3] Zeitschr. für physik. Chem. 34, 701 (1900).
[4] Zeitschr. für physik. Chem. 14, 576 (1894).
[5] Zeitschr. für Elektrochemie 4, 373 (1897).
[6] Zeitschr. für anorg. Chem. 20, 423 (1899).
[7] Inaug.-Diss. (Giessen 1900).
[8] Zeitschr. für physik. Chem. 35, 291 (1900).
[9] Zeitschr. für physik. Chem. 34, 701 (1900).
Zeitschr. für physik. Chem. 38, 1 (1900).
[10] Zeitschr. für anorg. Chem. 30, 1 (1902).
[11] Zeitschr. für physik. Chem. 48, 87 (1904).

fand 1,08—1,12, welche Werte aber bei hohen Drucken nicht konstant erhalten werden konnten. *Westhaver*[1] fand die Werte von 1,06 V für Iridium und 1,10 V für Platinelektroden; letzterer Wert sank bei vollständigem Eintauchen in den Elektrolyten auf 0,97 V herab.

Wie aus der vorstehenden Zusammenstellung ersichtlich ist, ergaben die Messungen der E. M. K. der Knallgaskette so schwankende Resultate, dass dieser Wert keineswegs als sichergestellt bezeichnet werden kann.

Eine andere Methode zur Ermittlung dieser Werte ist die Berechnung auf thermodynamischer Grundlage. Dieser Weg wurde zuerst von *Lewis*[2] beschritten, der das Gleichgewicht des Systems Ag_2O, Ag, O_2 untersuchte und hieraus das Potential 1,217 V berechnete. Bald nach *Lewis'* Veröffentlichung erschien eine Arbeit von *Nernst* und *von Wartenberg*[3], welche zu dem theoretischen Wert von 1,2322 V gelangt waren, indem sie vom Gleichgewicht $2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2 + O_2$ bei hohen Temperaturen ausgingen. Sie prüften *Lewis'* Wert nach und gaben ihn zu 1,24 V an. *Haber* und *Fleischmann*[4] massen direkt das Potential einer $H_2—O_2$ Zelle, indem sie Glas und Porzellan bei hohen Temperaturen als Elektrolyten benützten.

Weitere bemerkenswerte Betrachtungen über den theoretisch zu erwartenden Wert der Knallgaskette finden sich bei *Haber*, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, ferner bei *Haber* und *Brunner*[5], *Haber* und *Moser*[6] und *Haber*[7].

Vom theoretischen Standpunkt wäre also der Wert der Knallgaskette mit gleicher Übereinstimmung festgelegt, und es ergibt sich daraus die Fragestellung, warum die experimentell gefundenen Werte so sehr abweichen, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist.

---

[1] Zeitschr. für physik. Chem. 51, 65 (1905).
[2] Journ. Amer. chem. Soc. 28, 158 (1906).
[3] Zeitschr. für physik. Chem. 56, 541 (1906).
[4] Zeitschr. für anorg. Chem. 51, 245 (1906).
[5] Zeitschr. für Elektrochem. 10, 697 (1904).
[6] Zeitschr. für Elektrochem. 11, 593 (1905).
[7] Zeitschr. für Elektrochem. 12, 415 (1906).

Tabelle I.

Zusammenstellung der wichtigsten, bei der Untersuchung der Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle gefundenen Resultate.

Jahr	Beobachter	Volts	
1894	Smale	1,075	
1897	Glaser	1,078	
1899	Wehrlin	0,90	
„	Hoepner	1,113	
1900	Crotogino	1,073	
„	Wilsmore	1,12	
„	Bose	1,106	
1901	„	1,12	
„	„	1,15	obere Grenze d. gesättigten Elektrode
1902	Czepinsky	1,12	
1904	Wulf	1,08 — 1,12	
1905	Westhaver	1,06	bei der Iridium-Elektrode
„	„	1,10	bei der Platin-Elektrode
„	„	0,90	wenn die Platin-Elektrode ganz im Elektrolyten eingetaucht war
1906	Lewis	1,217	gerechnet v. Gleichgewicht Ag_2O, Ag, O_2
„	Nernst u. v. Wartenberg	1,232	gerechnet v. Gleichgewicht $2\,H_2O \rightleftarrows H_2 + O_2$ bei hohen Temperaturen
„	„ „	1,24	Lewis' Arbeit
„	Haber u. Fleischmann	1,17	H_2–O_2 mit Glas u. Porzellan bei hohen Temperaturen
	Lorenz und Hauser	s. später	

Begreiflicherweise haben die genannten Forscher nach Erklärung dieser Differenzen gesucht und folgende Gründe angegeben:

a. Wirkung von Stoffen im Elektrolyten.

Wilsmore (1900) und *Brislee*[1] fanden, dass das Potential der O_2-Elektrode erniedrigt werde, wenn H_2O_2 zugegen sei.

Bose (1901) nahm an, dass sein höheres Potential einem undefinierten „Wasserstoffsuperoxyde" zugeschrieben werden müsse. *Brislee* (1905) fand ein höheres Potential bei Zugabe von Persulfat oder Ozon.

b. Lösung des Sauerstoffes in Platin.

Mond, Ramsay und *Shields*[2] fanden, dass Sauerstoff an das Platin gebunden war. *Bose* (1900) betrachtete ihn als in mehr oder weniger dissoziertem Zustand in dem Metall aufgelöst. *Wulf* (1904) ist derselben Ansicht.

c. Verbindung von Sauerstoff mit Platin.

Mond, Ramsay und *Shields*[3] nahmen bei ihren Messungen der Wärme bei der Reaktion zwischen O_2 und Platinschwarz an, dass sich eine Haut von $Pt(OH)_2$ gebildet habe. *Luther* und *Brislee*[4] fanden, dass unter gewissen Umständen Platin „passiv" wurde und starke Hysteresis zeigte, was sie auf die Existenz einer Oxydschicht zurückführten.

Lewis (1906) betrachtete die Reaktion an der Sauerstoffelektrode als irreversibel, oder wenn reversibel, nicht nach der einfachen Formel $O_2 \rightleftarrows OH$. *Haber*[5] betonte auf Grund der Arbeit von *Wöhler* über die Chemie der Platinoxyde und Hydrate[6], dass die Anode aus $Pt(OH)x/OH'$ bestehe und dass die *Grove*'sche Zelle deshalb nicht reversibel ist.

[1] Trans. Farad. Soc. S. 65 (1905).
[2] Zeitschr. für anorg. Chemie 10, 178 (1895).
[3] Zeitschr. für physik. Chemie 25, 657 (1898).
[4] Zeitschr. für physik. Chemie 45, 216 (1903).
[5] Zeitschr. für Elektrochemie 12, 416 (1906).
[6] Zeitschr. für anorg. Chemie 40, 423 (1904).

Was die Bildung der Platinoxyde an der Pt/O_2-Elektrode anbelangt, so liegen schon einige ältere Angaben in dieser Richtung vor.

Tafel und *Emert*[1] beobachteten, dass während der Elektrolyse Platin in den Elektrolyten übergeht. Später bemerkte *Marie*[2] die Bildung eines braunen Überzugs während der Elektrolyse auf dem Platin, wobei gleichzeitig eine Gewichtszunahme der Elektrode stattfand. Dieser Überzug war löslich in HCl, das Platin wurde in der Lösung nachgewiesen, und das Gewicht der Elektrode zeigte sodann einen niedrigeren Wert als zu Beginn der Elektrolyse. Er fand, dass im blossen Kontakt mit oxydierenden Reagentien Platin oxydiert werde; dasselbe fand auch *Wöhler*[3], der Platinschwamm in Kontakt mit Sauerstoff oxydierte. *Marie* konstatierte, dass seine Platinlösung mit Jodkalium eine Färbung gab. Dasselbe konstatierte *Wöhler* (1903), ebenso wies *Wilsmore* (1900) die Anwesenheit einer oxydierenden Substanz im Elektrolyten im Anodengefäss nach.

Lorenz und *Hauser*[4] nehmen ganz allgemein an, dass eine Sauerstoffgaselektrode vielleicht überhaupt nicht existiert und dass also der Wert der E. M. K. der Knallgaskette nicht durch einen Nebenvorgang gestört wird, sondern dass eine solche Kette eben bisher nicht realisiert worden war. *Lorenz* und *Hauser* nehmen an, dass die „Sauerstoff-Elektrode" nichts anderes ist als eine Oxydelektrode und bezeichnen diese Auffassung daher als die „Oxydtheorie" der Knallgaskette. Um diesen Gedanken zu prüfen, konstruierten *Lorenz* und *Hauser* viele Ketten von der Form $Pt(H_2)$/Elektrolyt/Metall/O_2. Als Elektrolyte dienten saure, alkalische und neutrale Flüssigkeiten. Als Metallelektrode kamen verschiedene Metalle in Verwendung, z. B. Kupfer, Blei, Zink, Nickel, Cadmium, Antimon, Gold, Platin etc. In den meisten Fällen konnte man die Bildung einer Oxydschicht auf der Oberfläche des

[1] Zeitschr. für physik. Chemie 52, 349 (1905).
[2] C. R. 145, 147 (1906).
[3] Ber. 3484 (1903).
[4] Zeitschr. für anorg. Chemie 51, 81 (1906).

Metalls schon nach einiger Zeit deutlich erkennen. Das Potential der so konstruierten H_2—O_2-Zelle änderte sich in sehr weiten Grenzen. In anderen Fällen, besonders bei Platin, Eisen und Nickel war die Oxydschicht nicht zu erkennen. Gleichzeitig wurden die erhaltenen Werte mit Messungen der Potentiale von chemisch hergestellten Oxyden gegen die Wasserstoffelektrode verglichen. Hiebei zeigte es sich, dass in der Tat alle an den Knallgasketten gefundenen E. M. K. durch die Bildung der Oxyde an der Sauerstoffelektrode erklärt werden könnten. Auch bei solchen, wie z. B. Eisen und Nickel, bei denen die durch Autoxydation gebildete Schicht nicht mit dem Auge erkennbar war. Nur die Verhältnisse am Platin wurden durch diese Untersuchungen nicht erledigt. Wenngleich es durch die Analogie jetzt sehr wahrscheinlich ist, dass die Platinsauerstoffelektrode auch nur eine Platinoxydelektrode ist, so kann dies doch aus dem Resultate von *Lorenz* und *Hauser* noch nicht mit Sicherheit geschlossen werden.

Professor *Lorenz* stellte mir daher die Aufgabe, die Oxydtheorie für Platinelektroden zu entscheiden und dies ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Nach der Oxydtheorie ist folgendes vorauszusehen: Wenn eine (platinierte) Platinelektrode mit Sauerstoff beladen als Elektrode dient, so wird durch Autoxydation zunächst ein Platinoxyd gebildet werden und die Elektrode nimmt dann die E. M. K. dieses Oxyds an.

Um diese Theorie zu prüfen, ist die chemische Analyse nicht ausreichend, denn die Veränderungen einer solchen Elektrode sind mit den Hilfsmitteln der chemischen Analyse nicht wahrnehmbar, da es sich um ausserordentlich geringe Spuren von Substanzen handelt. Man ist daher, wenigstens derzeit, darauf angewiesen, den Beweis durch die Messung der E. M. K. zu führen. Einerseits muss die E. M. K. der verschiedenen Platinoxyde ermittelt werden, andererseits ist der Zustand einer Platinsauerstoffelektrode durch die Messung der E. M. K. zu bestimmen und ein Vergleich dieser Zahlen vorzunehmen.

Bereits die Polarisationserscheinungen zeigen, dass eine solche Elektrode in sehr verschiedenen Zuständen existieren kann. Es genügt daher nicht bloss die Messung des sich schliesslich bei längerem Stehen einstellenden Potentials, wie dies bei den früheren Arbeiten meist der Fall war, sondern es müssen auch die zeitlichen Veränderungen in Betracht gezogen werden.

Entsprechend diesen Umständen ist es zur genauen Kenntnis des elektromotorischen Verhaltens der Platinoxyde notwendig, beide Seiten des Problems für sich gesondert zu betrachten, die elektromotorischen Kräfte der verschiedenen Platinoxyde und ihre Veränderungen bei der Entladung. Es zerfällt daher diese Arbeit in zwei Teile.

1. Messung von Ketten vom folgenden Typus:

Platinverbindung in verschiedenen Elektrolyten	Zwischengefäss mit den gleichen Elektrolyten	$^n/_1$ H_2SO_4	$Pt+H_2$ in $^n/_1$ H_2SO_4

2. Aufnahme von Entladekurven der verschiedenen Platinoxyde.

An dieser Stelle sei bemerkt, dass im Zürcher Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie vor kurzem eine Arbeit von *E. Lauber* ausgeführt wurde, welche sich ebenfalls mit der Aufnahme von Entladekurven beschäftigte und auf welche im folgenden mehrfach Bezug genommen wird.

ERSTER TEIL.

Messungen der Ketten von Platinverbindungen.

a. Die Versuchsanordnung.

Die Platinoxydelektroden. In ein entsprechend geformtes Glasgefäss (vergl. Figur 1) war ein Platindraht eingeschmolzen; auf diesen wurde das Platinoxyd in Form einer Paste (meist mit $^n/_1$ Schwefelsäure) gepresst, so dass nicht nur der Draht vollständig bedeckt war, sondern auch das Gefäss fast voll-

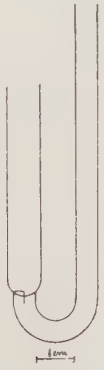


Fig. 1

ständig mit der Paste angefüllt war. Diese Elektrode war zunächst mit einem Zwischengefäss verbunden, welches die Diffusion möglichst verhindern sollte und hierauf mittels Heber mit der PtH_2-Elektrode verbunden.

Die Platinsalzelektroden. Eine kleine Menge des Salzes wurde in das Elektrodengefäss gepresst und mit einer konzentrierten Lösung desselben Salzes bedeckt, um Konzentrationsänderungen zu verhindern.

Die Wasserstoffelektrode war vom selben Typus, den *Hauser*[1] gebraucht hatte.

Die Quecksilberelektrode wurde hergestellt mit Hg_2SO_4 in $N/_1\ H_2SO_4$ (*Wilsmore* 1900).

Als Galvanometer diente ein d'Arsonval-Instrument von einem Widerstand von ungefähr 430 Ω. Die Empfindlichkeit war derart, dass 1 mm der Skala 0,0002 V entsprach.

Das Weston-Element wurde öfters verglichen mit einem Clark-Element der Reichsanstalt und andern Weston-Elementen und ergab einen Durchschnittswert von 1,0190 V bei 17°.

Die allgemeine Anordnung der Apparate zeigt Fig. 2; die Kompensationsmessungen und Entladungsversuche konnten mit demselben Galvanometer ausgeführt werden. Wenn die Wippe B in der Stellung B_1 und die Wippe A in der Stellung A_1 sich befindet, dann ist das Galvanometer mit der Appa-

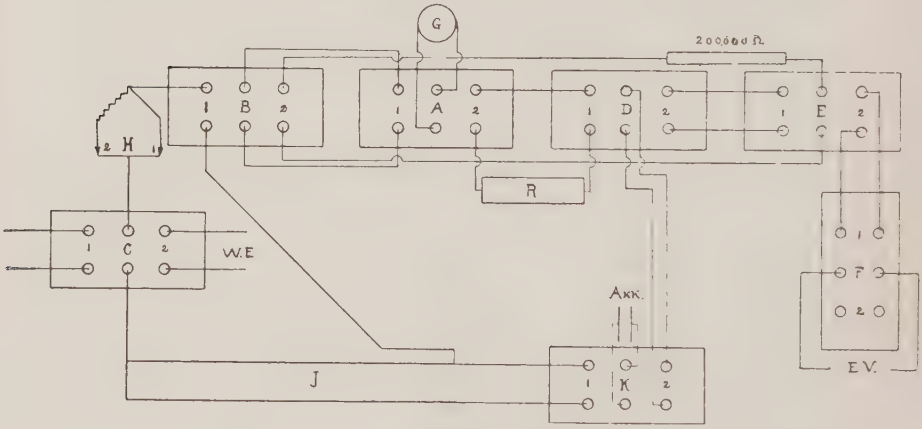


Fig. 2

ratur für die Kompensationsexperimente verbunden; hat die Wippe B aber die Stellung B_2, so verbindet sie das Galvanometer mit der Apparatur für die Entladungsexperimente. Mit den Wippen bei B_1 C_2 K_1 wurde das Weston-Element gegen den Akkumulator kompensiert, wodurch das Potential des Akkumulators berechnet werden konnte; dies war notwendig, da dieses dazu benutzt wurde, die Platinoxydelektrode zu kompensieren, wenn die Wippe C sich in der Stellung C_1 befand.

[1] Inaug.-Diss. Zürich 1906, pag. 16.

Vorausgesetzt, dass die Spannung des Akkumulators während der Messungen konstant bleibt, berechnet sich das Potential der Platinoxydzelle nach folgenden Formeln:

$$\frac{W}{A} = \frac{R_W}{R_A}, \quad \text{also} \quad \frac{X}{A} = \frac{R_X}{R_A}$$

Durch Division ergibt sich:

$$\frac{X}{W} = \frac{R_X}{R_W} \quad \text{und} \quad X = \frac{R_X}{R_W} \cdot W.$$

Hiebei bedeuten:

W = E. M. K. des Weston-Elementes.
A = „ „ „ „ Akkumulators.
X = „ „ „ der Elektrode.
R_W = Widerstand, benützt bei der Kompensation des Weston-Elementes.
R_A = Widerstand, über den der Akkumulator kurz geschlossen wurde (11,110 Ω).
R_X = Widerstand, benützt bei der Kompensation der Elektrode.

Hiedurch wurde der Wert für die E. M. K. des Akkumulators ausgeschaltet. Während der Messungen war der Taster H_2 geschlossen, wodurch der Strom bei noch nicht völliger Kompensation abgeschwächt wurde, H_1 wurde zur genauen Einstellung benützt.

Bei der Messung der Platinoxydpotentiale war die Schutzzelle der Elektrode durch einen Heber verbunden mit derjenigen der Wasserstoffelektrode, der mit $N/_1\, H_2SO_4$ gefüllt war. Bei der Messung der Platinsalze war der Heber mit einer starken NaCl-Lösung gefüllt. Es wurden 2 H-Elektroden verwendet und diese wurden abwechslungsweise kontrolliert durch zwei Quecksilbernormalelektroden (siehe Anhang). Alle Elektroden wurden im Thermostaten bei einer Temperatur von ungefähr 25° aufbewahrt.

b. Die verwendeten Substanzen und die Darstellung der Platinoxyde.

Die $N/_1$-Schwefelsäure. Reine Schwefelsäure von *Kahlbaum* wurde verdünnt, bis sie das richtige spezifische Gewicht

zeigte. Dieses wurde mit der *Mohr*'schen Wage oder durch ein direkt ablesbares Araeometer bestimmt. Der bei jeder Bestimmung mögliche Fehler ist zu klein, um einen irgend bemerkenswerten Einfluss auf die Messung der E. M. K. auszuüben. Die Säure wurde mit $N/_{10}$ $KMnO_4$-Lösung auf reduzierende Substanzen untersucht, es wurden keine solchen gefunden.

Die $N/_1$-Essigsäure wurde aus *Kahlbaum's* Eisessig dargestellt und mittelst einer Lösung von KOH von bekannter Stärke eingestellt.

Das Kohlendioxyd wurde aus einem Kippapparat entwickelt und mit einer $AgNO_3$-Lösung, dann einer Lösung von $CrCl_2$, um jeden Sauerstoff zu absorbieren, der anwesend sein könnte[1], und endlich mit konzentrierter H_2SO_4 gewaschen.

Die Platinverbindungen.

Darstellung der Platinoxydhydrate.

Diese Verbindungen wurden entsprechend den Angaben *Wöhler's* dargestellt[2].

$PtO_2, 4H_2O$. 1 gr H_2PtCl_6 wurde ungefähr eine halbe Stunde mit etwas mehr als 9 cc doppelt normaler NaOH gekocht. Einige Trübungen wurden durch wiederholtes Filtrieren durch Glaswolle beseitigt. Nach dem Abkühlen wurde ein geringer Überschuss von Essigsäure zugesetzt und das schwach gelbe *Tetrahydrat* ausgefällt. Dieses wurde durch Dekantieren gewaschen, bis $AgNO_3$ keinen Niederschlag mehr ergab. Das Absetzen des Niederschlages wurde durch Zentrifugation erheblich beschleunigt. Da sich das Tetrahydrat in Schwefelsäure löst, konnte seine E. M. K. nur in Essigsäure gemessen werden.

$PtO_2, 3H_2O$. Nach dem Waschen und Dekantieren wurde das Tetrahydrat auf dem Wasserbad getrocknet, bis es eine unveränderliche Ockerfarbe angenommen hatte. So wurde es dann zu den Versuchen verwendet.

[1] Annalen 228, 112.

[2] Zeitschr. für anorg. Chemie 40, 423 (1904).

$PtO_2, 2H_2O$. Dieses kann aus dem Trihydrat durch Erhitzen auf 180° erhalten werden *(Wöhler)*. Im vorliegenden Falle wurde das Erhitzen in einem Anilinbad vorgenommen (bei 184° C siedend), bis das Gewicht konstant blieb. Die Farbe der Substanz änderte sich zu einem ziemlich dunkeln „Umbra-Braun".

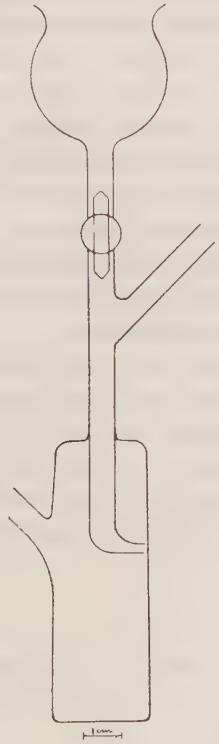


Fig. 3

$PtO, 2H_2O$. Da sich dieses Oxyd im nassen Zustand an der Luft sehr leicht oxydiert, muss seine Darstellung in einer CO_2-Atmosphäre durchgeführt werden. Dies geschah durch Anwendung des in Fig. 3 dargestellten Gefässes, welches eine Modifikation des von *Wöhler*[1] empfohlenen ist. 2 gr

[1] Ber. 36, 3484 (1903).

K_2PtCl_4 wurden in Wasser aufgelöst und ungefähr 20 Minuten mit 4 gr NaOH gekocht. Der resultierende schwarze Niederschlag wurde durch Dekantieren gewaschen, bis er frei von Chlorid war. Hierauf wurde er im Vacuumexsiccator getrocknet, der vorher mit CO_2 gefüllt worden war.

Basisches Platinsulfat. Die einzige Angabe über Platinsulfat wurde in *Würtz's* „Dictionnaire de chimie" (1876) gefunden. Es wurde nach der dort enthaltenen Methode von *Berzelius* dargestellt.

2 gr H_2PtCl_6 wurden mit konzentrierter H_2SO_4 vier- oder fünfmal bis zur Trockne erhitzt, um auch die letzten Spuren von Chlor zu vertreiben, und schliesslich mit verdünnter H_2SO_4 fast zur Trockne eingedampft. Die erhaltene Substanz war von dunkelbrauner Farbe. Sie ergab beim Ausziehen mit Wasser eine tief rote Lösung, während ein dunkel ockerbrauner Rückstand blieb. Die weitere Trennung wurde durch Zentrifugation ausgeführt.

Eine mit einer kleinen Quantität des Produktes ausgeführte Analyse ergab, dass nur ungefähr 3% (SO_4) vorhanden waren, was bewies, dass vorher vorhandenes Platinsulfat hydrolisiert worden war. Aus der Farbe konnte geschlossen werden, dass die Substanz wahrscheinlich hauptsächlich aus einer Mischung von $PtO_2, 3H_2O$ mit $PtO_2, 2H_2O$ bestand.

$PtCl_2$
K_2PtCl_4
$PtCl_4$ } wurden von *Kahlbaum* bezogen.
K_2PtCl_6
$BaPtCy_6$

Bezüglich des Zustandes der Platinverbindungen in der Lösung wäre zu bemerken, dass hiebei auch Hydratationsvorgänge eintreten, welche eventuell mit weitern Zersetzungen verknüpft sind.

Dittenberger und *Dietz*[1] nehmen anlässlich einer Untersuchung der Wanderungsgeschwindigkeiten des $PtCl_4$ an, dass

[1] Wiedem. Ann. 68, 853 (1899).

die wässerige Lösung von $PtCl_4$ — H_2PtCl_4O enthalte und dass dieses sich nach der Gleichung

$$2H_2PtCl_4O = H_2PtCl_6 + PtCl_2O + H_2O \text{ zersetzt.}$$

Ebenso gelangen *Hittorf* und *Salkovoski*[1] zum Schlusse, dass $PtCl_4$ in der Lösung in H_2PtCl_4O übergeht.

Auch *Kohlrausch*[2] nimmt auf Grund der Leitfähigkeit an, dass in der Lösung die Verbindung H_2PtCl_4O bestehe; er findet, dass die Leitfähigkeit fortwährend wächst und dass diese Zunahme durch den Einfluss von Licht bedeutend beschleunigt wird.

Miolati[3] betrachtet $PtCl_4$ in Lösung als H_2PtCl_4O oder $H_2PtCl_4(OH)_2$ und findet eine Zunahme der Leitfähigkeit mit der Zeit, was er mit der Bildung von H_2PtCl_6 und einer an Chlor ärmeren Verbindung erklärt, also im Sinne der Auffassung von *Dittenberger* und *Dietz* (siehe oben).

Auf derartige Zersetzungen ist wohl der plötzliche Anstieg des Potentials zurückzuführen, wie er z. B. in Tabelle XII. am 16./VII. stattfand.

[1] Zeitschr. für physik. Chem. 28, 546 (1899).
[2] Zeitschr. für physik. Chem. 33, 257 (1900).
[3] Zeitschr. für anorg. Chem. 22, 445 (1900).

Tabelle II.

Messungen von $PtO_2, 3H_2O$ in $^N/_1$ H_2SO_4.

Datum	gegen H_2 Elektr. N° 1	Temperatur	gegen H_2 Elektr. N° 2	Temperatur
16./XI./06	0,993 V	25,2° C	0,992 V	25,0° C
19. „	0,993	25,7	0,993	25,4
20. „	0,993	25,8	0,993	25,4
21. „	1,016	25,6	1,016	25,6
22. „	0,997	25,6	0,997	25,6
23. „	0,995	25,1	0,995	25,1
26. „	0,995	24,8	0,995	24,8
27. „	0,995	24,8	0,995	24,8
30. „	0,991		0,991	25,8
3./XII./06	0,994	25,1		
4. „	0,982		0,981	25,1
5. „	0,980	25,0	0,983	25,2
6. „	0,979		0,984	26,0
7. „	0,979	24,4	0,980	24,4
10. „	0,976	24,3	0,979	
11. „	0,978	24,9	0,978	24,9
12. „	0,978	26,0	0,979	26,0
13. „	0,980	25,3	0,980	25,3
14. „	0,983	25,0	0,979	25,0
18. „	0,977	25,6	0,977	
20. „	0,971	25,2	0,971	25,4

Mittelwert: 0,982 V.

Tabelle III.

Messungen von $PtO_2, 2H_2O$ in $N/_1$ H_2SO_4.

Datum	gegen H_2 Elektr. No 1	Temperatur	gegen H_2 Elektr. No 2	Temperatur
28./XI./06	0,961 V	25,1 ° C	0,966 V	25,4 ° C
30. „	0,966		0,966	25,9
3./XII./06	0,968	26,0	0,968	25,9
4. „	0,966	25,1	0,966	25,1
5. „	0,965	25,3	0,967	25,3
6. „	0,964	26,0	0,966	26,0
7. „	0,958	24,4	0,958	24,4
10. „	0,965	24,2	0,965	24,2
11. „	0,964	24,9	0,964	24,8
12. „	0,965	26,0	0,966	26,0
13. „	0,966		0,965	25,3
14. „	9,967	25,0	0,967	25,0
17. „	0,965	25,3	0,965	
18. „	0,966	25,6	0,966	25,6
19. „	0,965	25,4		
20. „	0,963	25,9		

Mittelwert: 0,965 V.

Tabelle IV.

Messungen von $PtO_2, 4H_2O$ in $^N/_1\ CH_3COOH$.

Datum	gegen H_2 Elektr. N° 1	Temperatur	gegen H_2 Elektr. N° 2	Temperatur
6./XII./06	0,830 V		0,832 V	26,0 ° C
7. „	0,729	24,5 ° C	0,741	24,6
10. „	0,829	24,1	0,891	24,2
11. „	0,913	24,8	0,923	24,8
12. „	0,902	26,0	0,899	26,2
13. „	0,886		0,890	25,2
14. „	0,923	25,1	0,919	25,4
17. „	0,925	25,2	0,932	25,2
18. „	0,927	25,8		
19. „	0,926	25,4		
20. „	0,805			

Mittelwert: 0,829 V.

Tabelle V.

Messungen von $PtO_2, 3H_2O$ in $^N/_1\ CH_3COOH$.

Datum	gegen H_2 Elektr. N° 1	Temperatur	gegen H_2 Elektr. N° 2	Temperatur
10./XII./06	(0,597) V	(24,4) ° C	(0,611) V	(25,0) ° C
11. „	0,712	25,0	0,723	25,1
12. „	0,712	26,0	0,730	26,0
14. „	0,839	25,1	0,801	25,1
17. „	0,727	25,0		
18. „	0,696	25,8		
19. „	0,704	25,5		
20. „	0,656	26,0		

Mittelwert: 0,736 V.

Tabelle VI.

Messungen von $PtO_2, 2H_2O$ in $^N/_1$ CH_3COOH.

Datum	gegen H_2 Elektr. No 1	Temperatur
17./XII./06	0,774 V	25,0 ° C
18. „	0,708	26,0
19. „	0,695	25,4
20. „	0,713	

Mittelwert: 0,722 V.

Tabelle VII.

Messungen von $PtO, 2H_2O$ in $^N/_1$ H_2SO_4

Datum	gegen H_2 Elektr. No 1	Temperatur	gegen H_2 Elektr. No 2	Temperatur
22./I./07	0,982 V	25,0 ° C	0,982 V	25,0 ° C
23. „	0,964	25,0	0,965	25,0
24. „	0,960	25,3	0,960	25,4
25. „	0,942	25,0	0,942	25,2
28. „	0,952	25,5	0,951	25,5
29. „	0,954	25,1	0,946	25,1
30. „	0,957	25,3	0,960	25,3
31. „	0,933	26,1	0,929	26,1
1./II./07	0,928	25,6	0,928	25,6
4. „	0,949	25,2	0,947	25,2
5. „	0,948	25,8	0,948	25,8
6. „	0,943	25,6	0,923	25,4
7. „	0,958	25,5	0,958	25,5
11. „	0,946	25,2	0,948	25,2
12. „	0,945	25,1	0,940	25,1
13. „	0,942	25,1	0,936	25,1
14. „	0,946	25,9	0,946	25,9

Mittelwert: 0,949 V.

Tabelle VIII.

Messungen von Pt O, 2 H_2 O in $^N/_1$ CH_3COOH.

Datum	gegen H_2 Elektr. N° 1	Temperatur	gegen H_2 Elektr. N° 2	Temperatur
23./I./07	0,636 V	25,1 ° C	0,636 V	25,1 ° C
24.	0,531	25,4		
28.	0,650	25,3	0,650	25,5
29.	0,597	25,1	0,578	25,1
30.	0,847	25,4	0,828	25,5
31.	0,524	26,4	0,524	26,4
1./II./07	0,539	25,8	0,539	25,8
4.	0,655	25,3	0,655	25,3
5.	0,751	26,0	0,739	26,0
6.	0,636 0,616[1]	25,6 25,6	0,616	25,6
7.	0,925 0,983[1]	25,5 25,5	0,982	25,5
11.	0,654 0,635[1]	25,8 25,8	0,635	25,8
12.	0,712	25,1	0,654	25,1
13.	0,653 0,615[1]	25,3 25,3	0,615	25,3
14.	0,695	25,9	0,695	25,9

Mittelwert: 0,647 V.

Die Unregelmässigkeiten in der E. M. K. der Pt O_2-hydrate in CH_3 COOH sind wahrscheinlich verursacht durch chemische Reaktionen, insbesondere scheint dies bei Pt O, 2 H_2 O der Fall zu sein. Man konnte beobachten, wie von

[1] Nach Schütteln.

Zeit zu Zeit Gasblasen von der Substanz aufstiegen und am Schluss der Messungsreihe wurde beim Entleeren der Elektrode ein schwarzer Niederschlag auf dem Glas gefunden, offenbar herrührend von einer Reaktion gemäss der Gleichung.

$$CH_3\,COOH + 4\,Pt\,O = 4\,Pt + 2\,CO_2 + 2\,H_2O:$$

Tabelle IX.

Messungen von basischem Platinsulfat in $^N/_1$ $H_2\,S\,O_4$.

Datum	gegen H_2 Elektr. N° 1	Temperatur	gegen H_2 Elektr. N° 2	Temperatur
19./II./07	0,984 V	26,0 ° C		
20. „	0,959	24,8	0,958	24,8
21. „	0,923	25,5	0,943	25,5
22. „	0,934	25,4	0,934	25,4
25. „	0,926	25,1	0,925	25,1
26. „	0,923	25,0	0,910	25,0
27. „	0,920	25,3	0,919	25,3
28. „	0,920	25,0	0,920	25,0
4./III./07	0,910	24,5		
5. „	0,909	24,7	0,907	24,7
6. „	0,956	24,8		
7. „	0,904	24,3	0,904	24,3
8. „	0,903	24,3	0,902	24,3
9. „	0,902	24,4	0,903	24,4
11. „	0,900	25,0		
1./V./07	0,886	25,0	0,886	25,3
2. „	0,887	25,0	0,888	25,3
7. „	0,887	25,0		
6./VI./07	0,895	25,1	0,894	25,1

Mittelwert: 0,910 V.

Tabelle X.

Messungen von basischem Platinsulfat in einer Lösung des Sulfats.

Datum	gegen H_2 Elektr. No 1	Temperatur	gegen H_2 Elektr. No 2	Temperatur
19./II./07	1,031 V	26,2 ° C		
20.	0,996	24,8	0,994	24,8
21.	0,981	25,5	0,981	25,5
22.	0,978	25,3	0,977	25,4
25.	0,975	25,1	0,975	25,1
26.	0,969	25,0	0,968	25,0
27.	0,966	25,2	0,966	25,3
28.	0,962	25,0	0,961	25,0
4./III./07	0,955	24,5		
5.	0,953	24,7	0,952	24,7
6.	0,949	24,8		
7.	0,946	24,3	0,946	24,3
8.	0,945	24,3	0,945	24,3
9.	0,945	24,4	0,945	24,4
11.	0,941	25,0		
1./V./07	0,911	24,9	0,909	24,9
2.	0,909	25,1	0,910	25,1
7.	0,902	26,7		
6./VI./07	0,885	25,1	0,881	25,1

Mittelwert: 0,940 V.

Während der Dauer der Beobachtungen scheint eine chemische Veränderung der Substanz vor sich gegangen zu sein, bei Beginn der Versuche war sie dunkelockergelb gewesen und am Schlusse war sie graugrün, die überständige Flüssigkeit war schwarz, ebenso war die feste Substanz mit einer dünnen schwarzen Schichte überzogen. Beim Verdünnen zeigte die Flüssigkeit beiläufig dieselbe Farbe wie der feste Körper.

Tabelle XI.

Messungen von $K_2 Pt Cl_6$ in halb gesättigter Na Cl Lösung.

Datum	gegen H_2 Elektr. No 3	Temperatur	Datum	gegen H_2 Elektr. No 3	Temperatur
13./VI./07	0,742V	26,0	2./VII./07	0,738V	24,5
14. „	0,746	25,0	3. „	0,738	24,8
17. „	0,748	24,8	8. „	0,738	25,2
18. „	0,744	25,0	9. „	0,740	26,3
20. „	0,744	24,9	10. „	0,736	25,0
21. „	0,744	25,2	15. „	0,735	25,0
25. „	0,742	25,2	16. „	0,735	25,0
27. „	0,742	25,2	22. „	0,735	25,1
28. „	0,739	24,5			

Mittelwert: 0,740 V.

Tabelle XII.

Messungen von $Pt Cl_4$.

Datum	gegen H_2 Elektr. No 3	Temperatur	Datum	gegen H_2 Elektr. No 3	Temperatur
13./VI./07	0,893 V	25,5	8./VII./07	0,921V	25,3
17. „	0,913	24,5	9. „	0,923	26,3
18. „	0,911		10. „	0,915	25,0
20. „	0,927	25,0	15. „	0,917	25,0
21. „	0,914	25,2	16. „	0,998	25,7
25. „	0,933	25,2	22. „	1,010	25,1
27. „	0,922	25,2	24. „	1,023	26,0
28. „	0,897	24,4	25. „	0,960	25,0
2./VII./07	0,918	24,4	26. „	0,967	25,8
3. „	0,918	24,9	27. „	0,945	25,1

Mittelwert: 0,914 V.

Tabelle XIII.

Messungen von $K_2 Pt Cl_4$.

Datum	gegen H_2 Elektr. N° 3	Temperatur
22./VII./07	0,726	25,6
24. „	0,722	26,0
25. „	0,717	25,3
26. „	0,718	25,6
27. „	0,718	25,2

Mittelwert: 0,720 V.

Tabelle XIV.

Messungen von $Pt Cl_2$.

Datum	gegen H_2 Elektr. N° 1	Temperatur	gegen H_2 Elektr. N° 2	Temperatur
19./II./07	0,972 V	26,0 ° C		
20. „	0,917	25,6	0,917	25,6
21. „	0,875	25,6	0,875	25,6
22. „	0,876	25,4	0,876	25,4
25. „	0,880	25,1		
26. „	0,883	25,0		
27. „	0,880	25,6		
28. „	0,879	25,0	0,879	25,0
4./III./07	0,891	24,5		
5. „	0,890	24,7	0,889	24,7
6. „	0,890	24,8		
7. „	0,890	24,3	0,890	24,3
8. „	0,906	24,3		
9. „	0,887	24,4		
11. „	0,883	25,0		
1./V./07	0,822	25,0	0,820	25
2. „	0,819		0,821	24,5
7. „	0,812			

Mittelwert: 0,873 V.

Der Heber, der die Verbindung mit dem Zwischengefäss und der H-Elektrode herstellte, war mit starker KNO_3-Lösung gefüllt.

Tabelle XV.

Messungen von $Ba\,Pt\,(CN)_6$.

Datum	gegen H_2 Elektr. N° 3	Temperatur
13./VI./07	0,594 V	25,5 ° C
14. „	0,536	25,0
17. „	0,514	25,3
18. „	0,478	24,9
20. „	0,495	24,8
21. „	0,441	25,2
25. „	0,718	25,4
27. „	0,630	25,2
28.	0,650	24,5
2./VII./07	0,701	24,6
3. „	0,707	24,8
9. „	0,736	26,3
10. „	0,713	25,6
15. „	0,710	24,9
16. „	0,671	25,1
22. „	0,709	25,8
24. „	0,713	26,0
25. „	0,665	25,1
26. „	0,680	25,7
27. „	0,673	25,2

Mittelwert: 0,604 V.

Die Variationen bei diesen Messungen rühren zum Teil von der H_2SO_4 her, die in die Elektrode diffundiert. Es ist auch möglich, dass das Licht einen gewissen Einfluss ausgeübt hat.

Zusammenfassung der Resultate der Kettenmessungen.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate in der Weise zusammengestellt, dass für jede Kette der erste Wert, der mittlere Wert und der höchste erhaltene Wert angegeben sind.

Tabelle XVI.

	In H_2SO_4			In CH_3COOH			In basischer Sulfat-Lösung		
	Anfangs-Wert	Mittlerer Wert	Höchster Wert	Anfangs-Wert	Mittlerer Wert	Höchster Wert	Anfangs-Wert	Mittlerer Wert	Höchster Wert
PtO_2, 4 H_2O				0,830	0,829	0,927			
PtO_2, 3 H_2O	0,993	0,982	1,016	(0,597)	0,736	0,839			
PtO_2, 2 H_2O	0,961	0,965	0,968	0,774	0,722	0,774			
PtO, 2 H_2O	0,982	0,949	0,982	0,636	0,647	0,982			
Basische Sulfat.	0,984	0,910	0,984				1,031	0,940	1,031

	Anfangs-Wert	Mittlerer Wert	Höchster Wert
K_2PtCl_6 . .	0,742	0,740	0,748
$PtCl_4$ . . .	0,893	0,936	1,023
K_2PtCl_4 . .	0,726	0,720	0,726
$PtCl_2$ . . .	0,972	0,875	0,972
$Ba\,Pt(CN)_6$.	0,594	0,604	0,736

Die einzige in der Literatur angegebene Messung solcher Verbindungen ist die von Neumann (Zeitschr. für physikal. Chemie 14, 193, 1894), nach welcher platiniertes Platin in einer Lösung von H_2PtCl_6 eine E. M. K. von 1,1400 aufweist.

Aus der vorstehenden Tabelle ist folgendes deutlich ersichtlich:

1. Die verschiedenen angewandten Platinverbindungen besitzen gegen H_2 eine verschiedene E. M. K. Die Differenzen sind aber nicht sehr gross.

2. Bei einer und derselben Oxydationsstufe des Platins hängt die E. M. K. von dem Hydrationsgrade ab, die verschiedenen Oxydationsstufen zeigen ebenfalls eine verschiedene E. M. K. Je höher der Gehalt an Sauerstoff und Wasser ist, umso grösser die E. M. K.

3. Die Platinchloride verhalten sich ganz analog.

Die hier gefundenen Resultate stehen qualitativ mit den Beobachtungen von Streintz an Bleiverbindungen im Einklang. Auch hier steigt die E. M. K. mit zunehmendem Sauerstoffgehalt des Oxyds und mit dem Hydrationsgrad. Es ist sehr bemerkenswert, dass auch die verschiedenen Hydrationsgrade der Platinoxyde verschiedene E. M. K. aufweisen und es weist dieser Befund jedenfalls darauf hin, dass das Wasser in diesen Verbindungen nicht als reines „Hydratwasser" vorhanden ist, sondern wahrscheinlich im Sinne der Theorie von *Werner* eine Rolle bei der Konstitution des Moleküls spielt.

Trotz der deutlich hervortretenden Unterschiede erhoben sich doch Zweifel an der absoluten Richtigkeit der hier gefundenen Zahlen.

So erschien es als möglich, dass vielleicht nur die Reihenfolge der Zahlen richtig ist. Es sei gleich bemerkt, dass sich dieser Zweifel durch die späteren Untersuchungen als richtig erwiesen hat. Es fällt bei Betrachtung der Zahlen in der Tabelle auf, dass alle erhaltenen Mittelwerte doch verhältnismässig sehr nahe bei einander liegen. *Streintz* fand die Bleihydrate viel verschiedener in den elektromotorischen Kräften.

Für die Verbindung $PtO, 2H_2O$ ist von *Wöhler* nachgewiesen worden, dass sie im feuchten Zustand sehr wenig beständig ist. Sie geht ziemlich rasch in $Pt + PtO_2$ über. Nun kann man aber leicht bemerken, dass diese Verbindung sich bei der Messung im Thermostat nicht wesentlich anders

verhält wie die andern Oxydhydrate. Die Zahlen sind alle sehr ähnlich. Es war daher der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, dass sich vielleicht alle Verbindungen mehr oder weniger zersetzen, sodass die Aehnlichkeit der Zahlenwerte darauf beruht, dass stets dieselbe Erscheinung gemessen wurde. Es wäre auch denkbar, dass alle Platinoxydhydrate einem und demselben Gleichgewichtszustand zustreben, der aber bei diesen Versuchen nicht immer erreicht worden ist, oder dass irgend eine andere allen Versuchen gemeinsame Störung eingetreten sei. Alles in allem waren folgende Möglichkeiten gegeben:

a) Die Gegenwart von gelöstem Sauerstoff.

b) Die Gegenwart einer konstanten Verunreinigung in allen Oxyden, die dazu hinneigt, das Potential auszugleichen.

c) Die annähernd gleiche Jonenkonzentration aller Substanzen infolge elektrolytischer Dissoziation in Pt-ionen.

d) Der Umstand, dass alle Hydrate beinahe augenblicklich sich in die gleiche elektromotorisch wirksame Substanz umgewandelt hatten (Gleichgewichtszustand).

Um zwischen Möglichkeiten eine Entscheidung treffen zu können, wurden die nachfolgenden Versuche (Entladungskurven der Platinoxyde) ausgeführt.

ZWEITER TEIL.

Die Entladungspotentiale der Platinoxyde.

Der Gedanke, welcher den folgenden Versuchen zu Grunde liegt, ist die Bestimmung der Anzahl der durchlaufenen Oxydationsstufen einer Substanz durch die Aufnahme der Entladungskurve. In ähnlicher Weise, wie man aus der Kurve der Potentiale einer sich entladenden positiven Akkumulatorenplatte gegen eine Wasserstoffelektrode auf die verschiedenen chemischen Zustände, welche diese Platte durchläuft ($PbO_2 \rightarrow PbSO_4 \rightarrow Pb$), schliessen kann, ebenso sollten sich in der Entladungskurve der Platinoxyde diejenigen Punkte ausprägen, welche den an einer Elektrode beständigen Verbindungen entsprechen.

Eine derartige Methode zur Feststellung der Vorgänge wurde von Professor *Lorenz* schon seit vielen Jahren bei seinen Versuchen mit geschmolzenen Salzen angewendet und ist in dessen Buch: Elektrolyse geschmolzener Salze, Band III, im Kapitel Methode der Polarisationsentladung, ausführlich beschrieben. Auf die wässerigen Lösungen, insbesondere auf die Untersuchungen an Blei- und Platinelektroden wurde diese Methode auf Veranlassung von Professor *Lorenz* von *E. Lauber* übertragen. In der vorliegenden Arbeit handelte es sich darum, diese Methode auf Elektroden anzuwenden, welche auf chemischem Wege (nicht durch elektrische Polarisation) mit den betreffenden Substanzen beladen waren.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt:

Es wurde eine Elektrode konstruiert, in welcher sich das Platinoxyd befand (Oxydelektrode); diese Oxydelektrode wurde mit einer Wasserstoffelektrode verbunden und durch

einen Stromkreis, in welchem ein Galvanometer eingeschaltet war, entladen, während gleichzeitig alle 5, 10 oder 15 Sekunden Ablesungen der E. M. K. gemacht wurden. Die Wahl der Intervalle richtete sich nach der Geschwindigkeit, mit der die Entladung vor sich ging. Die Aufzeichnung der Galvanometerablesungen als Funktion der Zeit ergab die Entladungskurve. Die Konstanz der E. M. K. während einer genügend langen Zeitdauer wurde als Beweis für die Existenz einer bestimmten Substanz an der Elektrode aufgefasst.

Die Zeiten, über welche sich diese horizontalen Teile der Kurve erstrecken, müssen der Menge der während dieser Zeit entladenen Substanz proportional sein; die Wahrscheinlichkeit, grössere Mengen der wirksamen Substanzen und damit ausgeprägtere horizontale Kurvenstücke zu erhalten, steigt mit der Menge der angewandten Substanz.

Besonders die dem oberen Teile der Kurven entsprechenden Substanzen scheinen nur in sehr kleinen Konzentrationen zu existieren. Wenn daher nur kleinere Mengen der ursprünglichen Substanz angewendet werden, so werden besonders die oberen Teile der Kurven undeutlich. Das Potential fällt so rasch, dass aus diesem Teil der Kurven sehr wenig zu ersehen war; dagegen waren die tieferen Punkte deutlich sichtbar; wenn im Gegensatz hiezu eine relativ grosse Menge verwendet wurde, erhielt man deren Punkte gut, aber die Zelle entlud sich so langsam, dass sich dann später bei den tieferen Punkten Störungen ergaben.

Ein deutliches Beispiel hiefür ist die Kurve PtO_2, $3H_2O$ (No. 5). Der Grund dieser Erscheinung ist, dass die Zelle nicht in der Art eines Bleiakkumulators entladen wird, das heisst mit konstanter Stromstärke, sondern über einen konstanten Widerstand, so dass bei niedrigerem Potential weniger Strom aus der Zelle entnommen wird und deshalb das Oxyd langsamer reduziert wird als im Anfang.

Aus den angeführten Gründen war es unmöglich, mit ein und derselben Substanzmenge eine vom Beginn bis zum Schluss vollständige und entsprechend scharfe Kurve aufzunehmen und es wurden daher für die einzelnen Punkte stets

verschiedene Kurven aufgenommen. Die erhaltenen Werte schwanken etwas, z. B. für einen und denselben Punkt zwischen 0,79 und 0,71 Volt. Dieses Beispiel stellt jedoch einen der extremsten Fälle dar. Im allgemeinen waren die Schwankungen geringer. Es gelang trotzdem leicht, die miteinander identischen Punkte ausfindig zu machen.

In den verschiedenen Zusammenstellungen sind jene Werte, die sich auf denselben Punkt beziehen, in eine und dieselbe Reihe eingetragen.

a. Versuchsanordnung.

Die Wasserstoffelektrode bestand aus einer Platinelektrode in einem beiläufig zylindrischen Gefäss, das mit einem Seitenrohre versehen war, das zweimal rechtwinklig abgebogen war. Zwei andere Seitenröhren dienten als Zu- und Ableitung des Wasserstoffes. Das Ganze wurde in ein Gefäss mit Schwefelsäure eingesenkt und der Wasserstoff wurde in so starkem Strom durchgeleitet als nötig war, um die Platinelektrode halb in der Säure eingetaucht zu halten. Der Zweck der Seitenröhren ist, die Diffusion der H-Jonen zur Anode zu vermeiden. (Die Angabe dieser Elektrode verdanke ich Herrn Dr. *Lauber*.)

Diese Elektrode wurde von Zeit zu Zeit mit einer der Wasserstoffelektroden verglichen, welche bei den im ersten Teil beschriebenen Versuchen gebraucht wurde, wobei keine oder vielmehr keine praktisch in Betracht kommende Differenz in der E. M. K. gefunden wurde. Der Wasserstoff wurde in einem gewöhnlichen Kippapparat entwickelt, und ging hierauf durch eine alkalische Kaliumpermanganatlösung und dann durch konzentrierte H_2SO_4.

Ein Graphitwiderstand von ungefähr 200,000 Ω wurde mit dem Galvanometer in Serie geschaltet, um die allzu rasche Entladung der untersuchten Substanz zu verhindern.

Das Galvanometer, mit dem oben erwähnten Widerstand (s. oben), besass eine Empfindlichkeit von ungefähr 1 mm der Skala für 0,01 V. In Anbetracht des Umstandes, dass die Distanz zwischen der Skala und dem Galvanometer-

spiegel ungefähr 160 cm betrug, konnte die Spiegelablenkung der E. M. K. proportional gesetzt werden (vergl. *Schweitzer's* Reduktionskurven, Zürich 1901).

Die Platinoxydelektroden. Es erwies sich als notwendig, eine geeignete Form der Platinoxydelektrode zu finden. Zuerst wurde ein Versuch gemacht, das Oxyd in einer Elektrode zu entladen, wie sie bei der Messung der Ketten gebraucht wurde, allein diese Elektrode erforderte eine so grosse Substanzmenge, dass eine äusserst langsame Entladung die Folge war. Weiter wurde versucht, etwas Oxyd in ein feines Platinnetz zu pressen, das in passender Weise an einem Glasgestell befestigt war, aber auch hiebei musste zu viel Substanz angewendet werden. Die am meisten befriedigende Unterlage für das Oxyd war die „Löffelelektrode", die hergestellt wurde, indem in ein Stück Platindraht von 2 mm Dicke eine kleine Vertiefung mittelst eines abgerundeten Nagels gehämmert wurde; dann wurde sie in eine Glasröhre eingeschmolzen, um mittelst eines Quecksilberkontakts die Verbindung mit dem äusseren Stromkreis herstellen zu können.

Die Ausschaltung dieses „Löffelpotentials" verursachte viel Mühe; da sich der Löffel in der Luft befunden hatte und vorher beim Einschmelzen erhitzt worden war, war er ebenfalls gegenüber der Flüssigkeit elektromotorisch wirksam. Dieses Potential, welches oft ziemlich stark schwankte, oft auch wieder für einige Zeit konstant blieb und Werte von etwa 0,7 V, gelegentlich auch von 0,9 V hatte, verwischte natürlich das Potential des untersuchten Oxyds, wenn es unter diesen Wert fiel, und musste deshalb, wenigstens für die tieferen Punkte der Entladekurven weggeschafft werden. Das Auflösen der äusseren Oberfläche mit Königswasser und darauffolgendes gründliches Auswaschen mit Wasser hatte keinen Einfluss; einstündiges Kochen in H_2SO_4 verursachte nur eine kleine Änderung im Wert. Nach Kurzschluss von verschiedener Zeitdauer zeigte es sich, dass die E. M. K. mit immer veränderlicher Geschwindigkeit wieder anstieg. Glühen vor dem Lötrohr war immer von schlechter Wirkung. Leb-

hafte Elektrolyse bei verschiedenen Potentialen mit dem Löffel als Kathode gab auch keine bleibende Besserung.

Da bemerkt worden war, dass die E. M. K. des Platinlöffels zunahm, wenn er eine kurze Zeit lang mit verdünnter Schwefelsäure benützt, mit der Luft in Berührung war, wurde in der Folge versucht, den Luftzutritt so viel wie möglich abzuschliessen. Der Löffel wurde in verdünnter Schwefelsäure kräftig gekocht und hierauf liess man die Säure sich abkühlen. Währenddessen wurde ein sehr langsamer Stickstoffstrom über ihre Oberfläche geblasen. Dieser wurde durch langsames Durchleiten von Luft durch eine alkalische Pyrogallollösung erhalten. Hierauf wurde die abgekühlte Säure in das Gefäss gehebert, in dem die Messungen gemacht werden sollten und das vorher mit CO_2 gefüllt worden war. Selbst dies verminderte das Potential des Löffels nicht. Zuletzt wurde versucht, die Säure mit Wasserstoff zu sättigen, und nun fiel das Löffelpotential bis zu einem zu vernachlässigenden Betrag. Es wurde ein blinder Versuch gemacht, indem der Löffel ungefähr so lange in der Luft gehalten wurde, als nötig gewesen wäre, das zu untersuchende Platinoxyd darauf zu pressen und wieder in die Säure zu tauchen, und es stellte sich das befriedigende Ergebnis heraus, dass das Potential in 14 Sekunden auf den Wert 0 fiel. Die Anwesenheit von H_2 in der Nähe eines sich entladenden Oxyds beeinflusst das Potential desselben nicht, sondern vermindert nur die Entladezeit. Es wurde daher nach diesem Verfahren gearbeitet, ausgenommen, wenn die höchsten Punkte der Kurve untersucht wurden, und diese lagen immer über dem Potential des Löffels.

Wenn grössere Substanzmengen angewendet werden mussten, als auf die Drahtlöffelelektrode gingen, wurde eine andere hergestellt, indem die Ecken einer kleinen viereckigen Platinfolie, die an einem Draht angeschweisst war, aufgebogen wurden; wenn aber nur das Anfangspotential benötigt wurde und eine bedeutend grössere Substanzmenge, ungefähr 0,015 g, angewendet werden musste, hatte die Elektrode die Form eines Konus, der aus einem Stück Platinblech hergestellt und an einen dicken Draht angeschweisst wurde.

Nach jeder oder meistens nach jeder dritten Messung musste die Elektrode gereinigt werden, wahrscheinlich wegen der Bildung von Platinschwamm, der so viel O aufnahm, dass er die depolarisierende Wirkung des in der Säure gelösten Wasserstoffes übertraf. Die Reinigung geschah am zweckmässigsten mit einem durch Auskochen mit Säure gereinigten, rundkörnigen Quarzsand, der mit Wasser etwas befeuchtet wurde.

b. Aufstellung der Apparate und Messmethode.

Vor jeder Entladung wurde der Widerstand des Stromkreises untersucht. Dies geschah, indem die Umschalter (s. Fig. 2) in die Stellungen $A_1 B_2 D_2 K_2$ gedreht wurden, wodurch sich der Akkumulator (dessen Potential vorher während der Kompensationsexperimente gegen das Weston-Element gemessen worden war) durch das Galvanometer entlud. Da der tatsächliche Wert des Widerstandes des Systems nicht von Wichtigkeit war, wurde das Resultat dazu benutzt, um zu zeigen, welche Skalenablenkung der bekannten E. M. K. des Akkumulators entsprach. Bei einigen Experimenten wurde es für vorteilhaft gefunden, das System mit dem Weston-Element statt mit dem Akkumulator zu verbinden.

Bei verschiedenen Messungen entlud sich die Substanz anfänglich so schnell, dass der obere Teil der Kurve verloren war, bevor der Galvanometerspiegel ruhig genug war, um eine Ablesung zu erlauben. Deshalb wurde die Anordnung getroffen, dass bei der Stellung $A_2 D_1 K_2$ der Umschalter ein durch den Widerstand R regulierter Strom das Galvanometer in einer Stellung halten konnte, die annähernd die E. M. K. des zu entladenden Oxyds angab. Wenn F gerade auf F_1 gestellt war, E auf E_2 und B auf B_2, so musste nur A_2 rasch in die Stellung A gedreht werden, um den Regulierstrom auszuschalten und gleichzeitig den Entladekreislauf zu schliessen.

Gemäss der Forderung, das Oxyd entweder in Gegenwart von H_2 oder dessen Abwesenheit zu entladen, wurde in einem Fall die geladene Elektrode in das gleiche Gefäss

gesetzt wie die Wasserstoffelektrode (das Gas aus der Ausgangsröhre wurde in die Säure geleitet), im andern in einen Becher, der mit der Wasserstoffelektrode durch einen weiten, mit derselben Säure gefüllten Heber verbunden war.

Alle Messungen wurden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ausgeführt.

c. Die Darstellung

der Oxyde wurde nach den Angaben *Wöhler's* durchgeführt (siehe erster Teil).

Messungen von $PtO_2, 4H_2O$. Da diese Substanz ziemlich leicht in verdünnter H_2SO_4 löslich ist, so konnte sie nicht in der Weise gemessen werden, dass sie in die Löffel- oder Konuselektrode eingepresst wurde. Es wurde in folgender Weise verfahren. Die Konuselektrode wurde leer in die Säure eingetaucht. Dann wurde ein Glastrichter, dessen Stiel in eine Kapillare ausgezogen war, senkrecht bis zum Platinkonus herabgesenkt. Nunmehr liess man die alkalische Lösung, aus der nach *Wöhler* dieses Oxyd gefällt wird (siehe oben), langsam in den Platinkonus einfliessen. Hiebei wird das Oxyd im Konus gefällt und sein Potential kann gleichzeitig dabei bestimmt werden. Es muss allerdings bemerkt werden, dass *Wöhler* als Fällungsmittel Essigsäure angewandt hat, während im vorliegenden Falle, wie ersichtlich, Schwefelsäure diente.

Ein entsprechender Versuch mit Essigsäure ist weiter unten beschrieben.

Ein blinder Versuch wurde durchgeführt und zwar mit einer Lösung von NaCl und NaOH in dem Verhältnis, wie es vor der Fällung des Oxyds bei seiner Darstellung besteht.

Potential beim blinden Versuch 0,16 V.
„ „ Fällungs- „ 0,88 V.

Da sich über dem Oxyd beim Auflösen in der Säure anscheinend eine schützende Schicht von Sulfatlösung bildete, ging die fernere Lösung des Oxyds nur sehr langsam von statten, so dass es möglich war, eine Entladekurve der Substanz aufzunehmen.

I. Ohne H_2 im Elektrolyten zeigte sich die E. M. K. konstant bei 0,89 V und 0,79 V.
II. Mit H_2 im Elektrolyten fiel sie rapid auf 0,72 V.
III. Ohne H_2 erwies sich die E. M. K. konstant bei 0,85 V, 0,81 V und 0,72 V.
IV. Wurde der Elektrolyt mit Luft gesättigt, so war die E. M. K. konstant bei 0,91 V, stieg auf 0,94 und fiel dann bald.

Das Oxyd wurde hierauf in CH_3COOH gemessen, indem man diese Säure in den konischen Löffel fliessen und so die H_2SO_4 verdrängen liess und diesen dann in die alkalische Platinlösung tauchte. Zuerst wurde ein blinder Versuch mit einer Lösung gemacht, die NaCl, NaOH und CH_3COOH in jenen Mengen enthielt, in denen sie bei der gewöhnlichen Darstellungsweise des Oxyds durch Fällen mit CH_3COOH vorhanden waren.

Potential beim blinden Versuch 0,79 V.
„ „ Fällungs- „ 1,01—1,03 V.

Um jede Beeinflussung durch die Gegenwart von H_2SO_4 auszuschalten, wurde das Potential eines Oxyds gemessen, das, umgeben von einer gesättigten Lösung des Oxyds in Schwefelsäure, gefällt worden war (Kurven V-VII). Vor dem Zufliessen der Platinlösung war das Potential 0,87 V. Beim Einfliessen der alkalischen Lösung fiel das Potential auf 0,77 V und stieg dann auf ungefähr 0,92. Diese Versuche wurden verschiedene Male wiederholt und ergaben annähernd gleiche Resultate.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung dieser Messungen.

Tabelle XVII.

Zusammenstellung der Messungen von $PtO_2, 4H_2O$.

Kurve			
I		0,89	0,79
II[1]			0,72
III		0,85—0,81	0,72
IV	0,94	0,91	
V	0,93		
VI		0,91	
VII	0,93		
Mittelwert	0,93	0,87	0,74

Wert, der dem $PtO_2, 4H_2O$ zugeschrieben werden muss = 0,93 V.

Messung von $PtO_2, 3H_2O$. Mit dieser Substanz wurden 33 Kurven erhalten, teils mit, teils ohne Sättigung des Elektrolyten mit H_2 und unter Anwendung verschiedener Substanzmengen.

Als Beispiel, wie der höchste Punkt erhalten wird, mag folgende Messungsreihe wiedergegeben werden; es zeigt dieser Versuch gleichzeitig die Unbrauchbarkeit der tieferen Teile der Kurve.

[1] Im Gegenwert von H_2.

Tabelle XVIII.

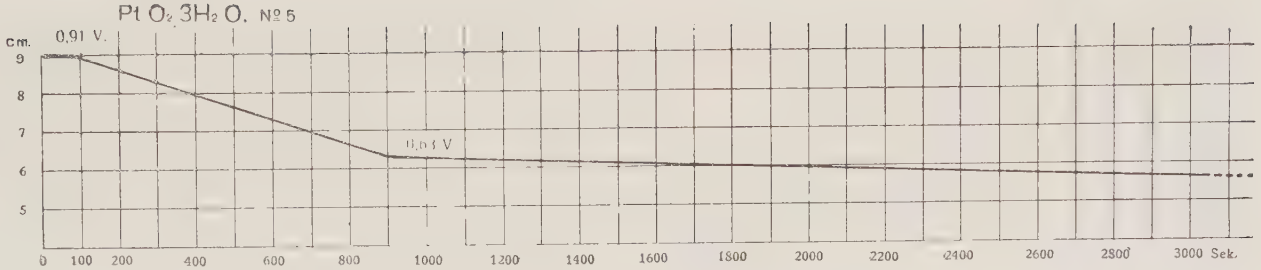
Kurve No. 5.

E. M. K. des Akkumulators = 2,054 V; Galvanometerablesung = 20,25 cm, 1 cm = 0,1014 V.

Ablesungen der Entladekurve, alle 10 Sekunden aufgenommen.

Ablesungen in cm									
9,00	8,69	8,20	7,70	7,03	6,41	6,20	6,12	6,08	6,02
9,00	8,65	8,17	7,67	7,01	6,40	6,20	6,11	6,08	6,02
9,00	8,62	8,15	7,62	6,98	6,39	6,19	6,11	6,07	6,02
9,00	8,60	8,12	7,61	6,92	6,37	6,19	6,10	6,06	6,02
9,00	8,58	8,10	7,58	6,90	6,35	6,19	6,10	6,06	6,02
9,00	8,54	8,07	7,53	6,87	6,32	6,19	6,10	6,06	6,02
8,98	8,51	8,03	7,50	6,82	6,31	6,19	6,10	6,06	6,01
8,95	8,49	8,01	7,47	6,80	6,30	6,18	6,10	6,06	6,01
8,92	8,47	8,00	7,43	6,78	6,29	6,17	6,10	6,06	6,01
8,89	8,44	7,97	7,39	6,72	6,28	6,16	6,10	6,06	6,00
8,88	8,41	7,94	7,36	6,68	6,28	6,15	6,10	6,06	5,99
8,84	8,39	7,91	7,31	6,60	6,27	6,14	6,10	6,04	5,99
8,82	8,36	7,88	7,30	6,59	6,26	6,14	6,10	6,04	5,99
8,80	8,33	7,85	7,27	6,56	6,26	6,14	6,10	6,03	5,99
8,78	8,31	7,81	7,22	6,51	6,24	6,13	6,10	6,02	
8,74	8,29	7,80		6,50	6,22	6,13	6,10	6,02	
8,72	8,25	7,77	7,10	6,47	6,22	6,12	6,10	6,02	
8,71	8,22	7,73	7,08	6,46	6,21	6,12	6,09	6,02	

	Abl. in cm
Nach 180 Sekunden	5,92
„ 425 „	5,78
„ 240 „	5,66
„ 180 „	5,60
„ 420 „	5,49
„ 240 „	5,42
„ 960 „	5,12
„ 780 „	5,15
„ 240 „	5,02


Pt O₂ 3H₂ O. № 5
cm.
0,91 V.
9
8
7
6
5
0,65 V
0 100 200 400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000 2200 2400 2600 2800 3000 Sek.

Um zu zeigen, wie die tieferen Punkte gefunden wurden, sei die vorstehende Kurve wiedergegeben. Sie zeigt auch den Einfluss der Konzentrationsänderung auf das Potential, unmittelbar nach der ersten plötzlichen Entladung, wie sie die Entladekurven der Bleiakkumulatoren sowie viele der in dieser Arbeit wiedergegebenen Kurven zeigen.

Tabelle XIX.

Kurve XII.

Galvanometerablesung = 15 cm; E. M. K. des Weston-Elementes 1,0190 V; 1 cm = 0,061 V.

Abl. in cm alle 5 Sek.	Abl. in cm alle 15 Sek.	Abl. in cm alle 15 Sek.
8,20	6,80	0,40
6,80	6,80	0,38
	6,80	0,38
6,20	6,72	
6,40	6,82	
6,40	6,56	
6,58	6,43	
6,81	6,18	
6,88	5,90	
6,83	4,80	
6,87	0,80	
6,72	0,43	

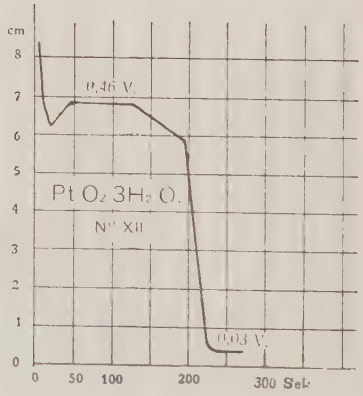


Tabelle XX.

Zusammenstellung der Messungen von $PtO_2, 3H_2O$.

Kurve											
2		0,91 0,86 0,84									
3			0,78	0,62-0,54							
4						0,45-0,41	0,38-0,33				
5		0,01		0,63	0,57						
6			0,77		0,51						
7		0,85			0,57						
8				0,64	0,52		0,38				
9						0,49 0,43					
10						0,48 0,45					
11				0,65-0,61	0,55-0,51						
I					0,53	0,41		0,28			
II						0,41	0,35		0,10		
III						0,46	0,35		0,12		
IV					0,54		0,32				
V			0,77		0,52						
VI					0,57	0,47					
VII						0,48		0,20		0,80	
VIII					0,56						
IX				0,60-0,58							
X					0,58-0,56						
XI				0,60							
XII						0,46				0,026	
XIII					0,51					0,041	
XIV					0,52					0,027	
XV					0,55					0,059	
XVI				0,61							
XVII					0,55						
XVIII		0,90-0,88									
XIX		0,88									
XX		0,86									
XXI		0,88									
XXII	0,93										
XXIV		0,93 0,88 0,84									
XXV	[0,98]		0,71								
Mittelwert	0,93	0,88	0,75	0,61	0,54	0,45	0,35	0,24	0,11	0,045	

In Gegenwart von H_2

Somit beträgt der Wert, der dem $PtO_2, 3H_2O$ zugeschrieben werden muss = 0,77 V.

Der Grund, weshalb die Werte 0,91 V in die gleiche Kolonne mit jenen von 0,84 eingesetzt werden, ist aus der Tabelle ersichtlich.

Kurve 4. Um die elektrochemische Reduktion zu beschleunigen, wurde anstatt der H_2-Elektrode eine amalgamierte Zinkstange (aus *Kahlbaum*'schem Material hergestellt) als Kathode verwendet. Ihre E. M. K. gegen H_2 wurde zu 0,81 gefunden und diese wurde vom Wert der ganzen Zelle subtrahiert. Diese Kurve wurde während ungefähr 8 Stunden fortwährend verfolgt, indem alle 10 Sekunden Ablesungen gemacht wurden. Nach 70 Minuten begannen plötzlich kleine Schwankungen, auf welche dann eine lange wellenförmige Kurve folgte, welche überall durch kleine, schnelle Änderungen der E. M. K. unterbrochen war. Die Ursache dieser letzteren Störung sind wahrscheinlich Konzentrationsänderungen an der Oberfläche des Zinks, an dem sich langsam grosse Blasen von Wasserstoff entwickeln. Die langsamen Schwankungen hingegen dürften ihre Ursache darin haben, dass atmosphärischer Sauerstoff zu dem sich entladenden Oxyd diffundierte; hiedurch wird das Oxyd vorübergehend mit grösserer Geschwindigkeit zu einer höheren Verbindung oxydiert, als es durch die elektrochemische Reduktion reduziert wird; es muss also eine Steigerung der E. M. K. erfolgen.

Bei einigen Kurven dieser und der andern Serien ist ungefähr eine halbe Minute nach dem Beginn der Entladung ein deutliches Steigen des Potentials bemerkbar. Dies wird wahrscheinlich von der depolarisierenden Wirkung des H_2 in der unmittelbaren Nachbarschaft der Elektrode oder auch von Konzentrationsänderungen verursacht. In einigen Fällen, so z. B. bei den Kurven I, II, IV und VII, bei denen ein langsames und regelmässiges Steigen während verschiedener Minuten vorkommt, beginnt die Entladung bei 0,47 V und darunter. Bei den Kurven V und VI erfolgte ein Steigen, nachdem das Potential auf 0,52 bezw. 0,50 gefallen war; diese Erscheinung wird im Zusammenhang mit den Kurven von $PtO, 2H_2O$ beschrieben werden. Eine Ausnahme wurde bei den 25 Kurven dieser Serie in No. XVIII gefunden, die bei 0,88 begann und stetig auf 0,90 stieg.

Tabelle XXI.

Messungen von PtO_2, $2H_2O$.

Es wurden 16 Kurven aufgenommen, ihre Form entsprach denen der letzten Serie.

Kurve									
I						0,31			0,03
II						0,32			0,04
III						0,31			0,04
IV						0,37			0,04
V									0,05
VI		0,75			0,47	0,36			0,09
VII			0,64		0,43				0,06
VIII		0,76			0,45				0,08
IX		0,73		0,54-0,51	0,48-0,42	0,32-0,29			
X						0,33			0,05
XI						0,36			0,05
XII					0,45				0,07
XIII							0,26		0,09
XIV		0,77-0,74	0,68 0,61			0,36-0,30		0,16	
XV	0,82								
XVI									
Mittelwert	0,82	0,74	0,64	0,52	0,45	0,33	0,26	0,16	0,06

In Gegenwart von H_2

Somit beträgt der Wert, welcher dem PtO_2, $2H_2O$ zukommt = 0,75.

Bei Kurve IX begannen, nachdem die Entladung 82 Minuten normal vor sich gegangen war, langsame Schwankungen. Als wahrscheinlichste Erklärung vergl. die Bemerkungen zu Kurve 4 der PtO_2, $3H_2O$-Serien.

Tabelle XXII.

Messungen von Pt O, 2 H_2 O.

Es wurden, und zwar bei Gegenwart von H_2 im Elektrolyten, 23 Kurven aufgenommen.

Zusammenstellung der Messungen von Pt O, 2 H_2 O.

Kurve								
I		0,75-0,71	0,68-0,61					
II						0,34	0,25	
III					0,47-0,40	0,31		0,16
IV			0,67	0,53			0,28-0,25	
V		0,73			0,48		0,20	
VI				0,55	0,45	0,33	0,29	
VII			0,69	0,51	0,47	0,33	0,30	
VIII	0,93			0,52		0,38		
IX							0,29-0,22	
X							0,30-0,23	
XI					0,41		0,28-0,23	
XII							0,28-0,20	
XIII		0,74-0,73					0,30-0,28	
XIV			0,67		0,50		0,27	
XV							0,25	0,18-0,17
XVI						0,39	0,26-0,23	
XVII		0,78				0,30		
XVIII				0,54			0,22	
XIX		0,70					0,25-0,23	
XX						0,38-0,30	0,21	0,17
XXI			0,60				0,24-0,23	
XXII		0,77	0,67				0,26	
XXIII	[0,97]							
Mittelwert	0,93	0,74	0,66	0,53	0,45	0,34	0,25	0,17

In Gegenwart von H_2

Als Wert für das Pt O, 2 H_2 O ergibt sich 0,45 V, wie aus nachstehenden Erwägungen hervorgeht.

Wöhler fand, dass dieses Oxyd nicht nur sehr leicht direkt oxydiert wird, sondern auch von selbst sich nach der folgenden Formel umsetzt

$$2\,PtO = PtO_2 + Pt.$$

Wenn dies bei der zu messenden Elektrode eintritt, so muss in der Entladekurve jener Wert erwartet werden, der dem PtO_2 zukommt. Da das Potential des PtO_2 höher ist als jenes des PtO, muss zunächst dieser höhere Punkt sich in der Kurve finden. Dies wurde denn auch in verschiedenen Kurven konstatiert, aber nicht in allen, offenbar deshalb, weil bei Anwendung einer kleinen Substanzmenge die Geschwindigkeit der Entladung grösser ist als diejenige der oben erwähnten chemischen Reaktion, d. h. das PtO wird elektrochemisch reduziert, bevor es Zeit hat, in PtO_2 überzugehen. Wenn daher die E. M. K., bei der die Entladung beginnt, untersucht wird, und das tiefste Potential, von dem ein Wiederansteigen in der Kurve eintritt, zu 0,42 V gefunden wird, ist klar, dass das wahre Potential von $PtO, 2\,H_2O$ entweder bei oder unter diesem Potential liegt. Ungefähr bei diesem Werte (ca. 0,47) wurde während der Entladung ein Steigen desselben bei den $PtO_2, 3\,H_2O$ bemerkt, und wahrscheinlich wird dieselbe Erklärung auch hier zutreffen.

Wenn man in Betracht zieht, dass diese Substanz so leicht die oben erwähnte Umsetzung erleidet, ist es nicht überraschend, dass bei der Entladung oftmals ein höheres Potential als ihr eigenes beobachtet wird.

Mit Ausnahme von zwei Kurven, bei denen das Potential 0,93 V und 0,97 V erreichte (beides höchstwahrscheinlich infolge von Verunreinigungen), war das höchste Potential der steigenden Kurve ungefähr 0,75 V, also das Potential von $PtO_2, 2\,H_2O$; es scheint daher, dass *Wöhler's* Gleichung dahin zu präzisieren ist, dass die Umsetzung auch zu einem Hydrat führt

$$2\,(PtO, 2\,H_2O) = PtO_2, 2\,H_2O + Pt + 2\,H_2O.$$

In jenen Fällen, wo das höchste Potential nicht erreicht wird, kann angenommen werden, dass die Substanz zu schnell

reduziert wurde und sich nur ein niedriger oxydierter Körper als PtO_2, $2H_2O$ bilden konnte.

Als Typus dieser Kurven mag folgendes Beispiel hier wiedergegeben werden.

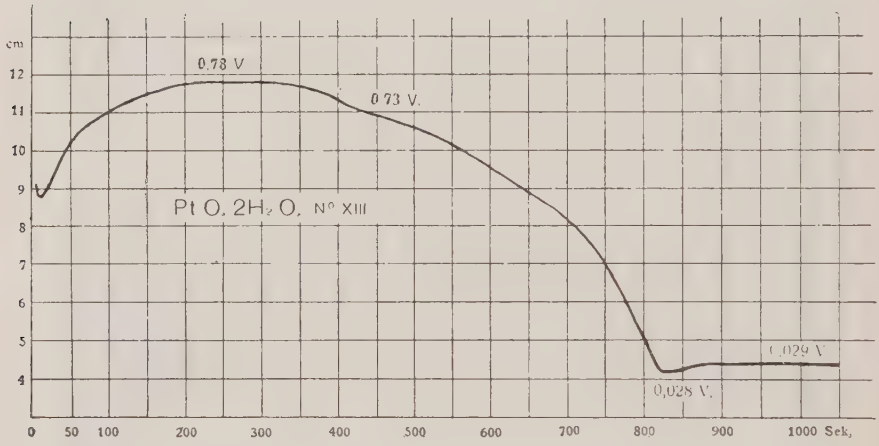


Tabelle XXIII.

Kurve XIII.

E. M. K. des Weston-Elementes = 1,0190 V; Galvanometer-Ablesung = 15,3 cm; 1 cm = 0,066 V.

Ablesungen in cm				
alle 5 Sek.	alle 5 Sek.	alle 15 Sek.	alle 10 Sek.	alle 10 Sek.
9,02	11,23	11,70	9,60	4,20
8,08	11,38	11,62	6,49	4,20
8,09	11,40	alle 10 Sek.	9,30	4,28
8,95	11,40	11,59	9,24	4,38
9,15	11,40	11,60	9,10	4,38
9,40	11,48	11,68	9,03	4,39
9,60	11,42	alle 15 Sek.	8,90	4,42
9,72	11,50	11,51	8,70	4,42
9,92	11,53	11,42	8,50	4,40
10,12	11,60	11,25	8,32	4,42
10,30	11,61	11,10	8,18	alle 15 Sek.
10,48	alle 10 Sek.	11,05	8,00	4,41
10,60	11,58	10,90	7,87	4,42
10,70	11,73	10,88	7,70	4,45
10,77	11,70	10,70	7,50	4,41
10,80	11,67	10,58	7,30	4,38
10,86	11,80	10,40	7,09	4,39
10,94	11,72	10,35	6,90	4,40
11,00	11,77	alle 10 Sek.	6,40	4,35
11,04	11,79	10,25	6,00	
11,10	11,77	10,20	5,60	
11,17	11,72	10,05	5,10	
11,21	11,70	9,90	4,70	
11,21	alle 15 Sek.	9,80	4,30	
11,20	11,80	9,72	4,18	

Auch bei diesem Versuche ist die Wirkung der Konzentrationsänderungen bei rascher Entladung bemerkbar.

DRITTER TEIL.

Die Resultate der Messungen.

In nachstehenden Tabellen sind die Mittelwerte zusammengestellt, die sich beim Vergleich der einzelnen Kurven für die Haltepunkte ergeben.

Tabelle XXIV gibt die Haltepunkte sämtlicher Kurven wieder, in Tabelle XXV werden die Mittelwerte der Haltepunkte zu bestimmten Oxydhydraten vorgenommen.

Tabelle

Zusammenstellung aller

		$PtO_2, 4H_2O$	$PtO_2, 3H_2O$	$PtO_2, 2H_2O$	?	?	$PtO, 2H_2O$	?	?	?	?
		0,93 V	0,86 V	0,74 V	0,63 V	0,53 V	0,45 V	0,34 V	0,25 V	0,15 V	0,05 V
I	In Gegenwart von H_2	—	0,89	0,79	—	—	—	—	—	—	—
II	PtO_2	—	—	0,72	—	—	—	—	—	—	—
III		—	0,85 0,81	0,72	—	—	—	—	—	—	—
IV	$4H_2O$	0,94	0,91	—	—	—	—	—	—	—	—
V		0,93	—	—	—	—	—	—	—	—	—
VI		—	0,91	—	—	—	—	—	—	—	—
VII		0,93	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2		—	0,91 0,86 0,84	—	—	—	—	—	—	—	—
3		—	—	0,78	0,62—0,58	—	—	—	—	—	—
4		—	0,91	—	—	—	0,45—0,41	0,38—0,33	—	—	—
5		—	—	—	0,63	0,57	—	—	—	—	—
6		—	0,85	0,77	—	0,51	—	—	—	—	—
7		—	—	—	—	0,57	—	—	—	—	—
8		—	—	—	0,64	0,52	—	0,38	—	—	—
9		—	—	—	—	—	0,49—0,43	—	—	—	—
10		—	—	—	—	—	0,48—0,45	—	—	—	—
11		—	—	—	0,65—0,61	0,55—0,51	—	—	—	—	—
I		—	—	—	—	0,53	0,41	—	0,28	—	—
II		—	—	—	—	—	0,41	0,35	—	0,10	—
III		—	—	—	—	—	0,46	0,35	—	0,12	—
IV		—	—	—	—	0,54	—	0,32	—	—	—
V		—	—	0,77	—	0,52	—	—	—	—	—
VI		—	—	—	—	0,57	0,47	—	—	—	—
VII	PtO_2	—	—	—	—	—	0,48	—	0,20	—	0,08
VIII		—	—	—	—	0,56	—	—	—	—	—
IX	$3H_2O$	—	—	—	0,60—0,58	—	—	—	—	—	—
X		—	—	—	—	0,58—0,56	—	—	—	—	—
XI		—	—	—	0,60	—	—	—	—	—	—
XII		—	—	—	—	—	0,46	—	—	—	0,04
XIII		—	—	—	—	0,51	—	—	—	—	0,04
XIV		—	—	—	—	0,52	—	—	—	—	0,03
XV		—	—	—	—	0,55	—	—	—	—	0,05
XVI		—	—	—	0,61	—	—	—	—	—	—
XVII		—	—	—	—	0,55	—	—	—	—	—
XVIII		—	0,90—0,88	—	—	—	—	—	—	—	—
XIX		—	0,88	—	—	—	—	—	—	—	—
XX		—	0,86	—	—	—	—	—	—	—	—

XXIV.

erhaltenen Haltepunkte aller Kurven.

XXII		0,93	0,88	—	—	—	—				—
XXIV		—	0,90 0,88 0,84	0,71	—	—	—				—
XXV		[0,98]	—	—	—	—					—
I	In Gegenwart von H_2	—	—	—	—	—		0,31			0,03
II		—	—	—		—	—	0,32			0,04
III		—	—		—		—	0,31			0,04
IV				—	—	—		0,37			0,04
V			—	—							0,05
VI			—	0,75	—		0,47	0,36			0,09
VII				—	0,64	—	0,43				0,06
VIII	Pt O_2	—		0,76		—	0,45				0,08
IX	$2H_2O$		—	0,73		0,54—0,51	0,48 0,42	0,32—0,29			—
X		—	—	—		—		0,33			0,05
XI		—	—	—		—		0,36			0,05
XII			—	—	—		0,45				0,07
XIII				—	—				0,26		0,09
XIV				0,77—0,74	0,68—0,61	—		0,36 0,30		0,16	—
XV			0,82	—	—						—
XVI		—	—	0,72							—
I	In Gegenwart von H_2	—	—	0,75—0,71	—						—
II		—	—	—	—	—		0,34	0,25		
III		—	—	—	—		0,47—0,40	0,31	—	0,16	—
IV		—	—	—	0,67	0,53	—	—	0,28—0,25	—	—
V		—	—	0,73	—	—	0,48	—	0,20	—	—
VI		—	—	—	—	0,55	0,45	0,33	0,29	—	—
VII		—	—	—	0,69	0,51	0,47	0,33	0,30		—
VIII		0,93	—		—	0,52		0,38	—		—
IX		—	—	—	—	—			0,29—0,22	—	—
X			—	—	—	—	—		0,30—0,23	—	—
XI	Pt O	—	—		—	—	0,41	—	0,28—0,23	—	—
XII		—	—	—	—	—	—	—	0,28—0,20	—	—
XIII	$2H_2O$	—	—	0,78 0,73	—	—	—	—	0,30—0,28	—	—
XIV		—	—	—	0,67	—	0,50		0,27	—	—
XV		—	—	—	—	—		—	0,25	0,18 0,17	
XVI		—	—	—	—	—	—	0,39	0,26—0,23	—	
XVII		—	—	0,78	—	—	—	0,30	—	—	—
XVIII		—	—	—	—	0,54	—	—	0,22	—	—
XIX		—	—	0,70	—	—	—	—	0,25—0,23	—	—
XX		—	—	—	—	—	—	0,38—0,30	0,21	0,17	—
XXI		—	—	—	0,60	—		—	0,24 0,23	—	—
XXII		—	—	0,77	0,67	—	—	—	0,26	—	—
XXIII		[0,97]	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle XXV.

Zusammenstellung der Mittelwerte der verschiedenen Messungsserien.

Substanz	Haltepunkte									
$PtO_2, 4H_2O$	0,93	0,87	0,74							
$PtO_2, 3H_2O$		0,88	0,75	0,61	0,54	0,45	0,35	0,24	0,11	0,045
$PtO_2, 2H_2O$		0,82	0,74	0,64	0,52	0,45	0,33	0,26	0,16	0,060
$PtO, 2H_2O$	0,93		0,74	0,66	0,53	0,45	0,34	0,25	0,17	
Mittelwerte	0,93	0,86	0,74	0,63	0,53	0,45	0,34	0,25	0,15	0,05

Es zeigt sich also, dass bei der Entladung der verschiedenen Platinoxydhydrate eine Reihe von Haltepunkten auf den Entladungskurven erhalten werden, welche sich auf fast allen Kurven wiederfinden. Im ganzen wurden zehn solche Punkte festgestellt.

Die Zuordnung dieser Werte zu den verschiedenen untersuchten Oxyden geschah folgendermassen. Wie aus dem ersten Teil ersichtlich ist, war ein höherer Gehalt an Sauerstoff und Wasser immer mit einem höhern Potential verbunden. Die höchsten Werte, die bei $PtO_2, 4H_2O$ erhalten worden waren, wurden somit diesem Hydrate zugeschrieben. Hierauf wurden die Kurven, die mit $PtO_2, 3H_2O$ erhalten wurden, untersucht und das Potential bestimmt u. s. w. Wenn z. B. Kurven, die mit $PtO_2, 2H_2O$ aufgenommen wurden, auf jene Werte zeigten, welche den höhern Hydraten zukamen, wurde dies als Beweis für Verunreinigungen angesehen und der nächst niedere Wert wurde mit Rücksicht darauf dem Dihydrat zugeschrieben. Mit Ausnahme der bei $PtO, 2H_2O$ erhaltenen Kurven (siehe dort) wurden zu hohe Werte nur dreimal unter 82 Kurven erhalten.

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, findet man einige Punkte, die keinem der untersuchten Hydrate entsprechen. Man wird dadurch zu der Annahme geleitet, dass ausser den

bis jetzt bekannten und in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen noch andere existieren können, welche bis jetzt noch nicht dargestellt sind.

Die gefundenen Potentiale für die bekannten Hydrate sind:

Tabelle XXVI.

$PtO_2, 4H_2O$	0,93 Volt
$PtO_2, 3H_2O$	0,86 „
$PtO_2, 2H_2O$	0,74 „
$PtO, 2H_2O$	0,45 „

Aus der Regelmässigkeit der Reihenfolge der Potentiale kann man nach Analogie der Bleiverbindungen eine, allerdings hypothetische Reihe aufstellen, in welcher auch die andern gefundenen Punkte ihren Platz finden. Die ganze Reihe würde nach dieser Hypothese folgendermassen lauten:

Tabelle XXVII.

Substanz	Potential in Volts	△
$PtO_2, 4H_2O$	0,93	
		0,07
$PtO_2, 3H_2O$	0,86	
		0,12
$PtO_2, 2H_2O$	0,74	
		0,11
$*PtO_2, H_2O$	0,63	
		0,10
$*PtO_2$	0,53	
		0,08
$PtO, 2H_2O$	0,45	
		0,11
$*PtO, H_2O$	0,34	
		0,09
$*PtO$	0,25	
		0,10
$*PtSO_4$	0,15	
		0,10
$*Pt$	0,05	

In dieser Tabelle sind die hypothetischen Verbindungen mit * bezeichnet.

Dass sich die verschiedenen „Hydrate“ derselben Oxydationsstufe des Platins durch verschiedene Potentiale unterscheiden können, ist, wie erwähnt, nicht ohne Analogie. Es sei hier nur auf die Arbeit von *Streintz* verwiesen, wobei für die verschiedenen Bleioxydhydrate verschiedene Werte erhalten wurden; diese Resultate stimmten ihrerseits wieder sehr gut mit den Haltepunkten der Entladungskurven, welche von *Lauber*[1] gemessen wurden.

Die Erklärung für dieses Verhalten ergibt sich aus der *Werner*'schen Theorie.

Diese „Hydrate“ sind eben nicht gewöhnliche Additionen von Wasser an das Oxyd, sondern das Wasser spielt eine Konstitutionsrolle im Molekül dieser Substanz.

Ein zweites Resultat, welches aus dieser Arbeit folgt, ist methodischer Natur. Vergleicht man die Messungen, welche mit diesen Substanzen durch Verwendung als Bestandteil einer Kette gegen eine H_2-Elektrode im Thermostaten gemacht wurden, so zeigt es sich deutlich, dass bei diesen Messungen die Resultate nicht mit derselben Sicherheit hervortreten. Erst nachträglich, nachdem durch die Haltepunkte auf den Entladungskurven die Potentiale der einzelnen Körper identifiziert worden waren, ist es möglich, diese Resultate zu diskutieren. In der folgenden Tabelle sind die Resultate nach Methode I denen nach Methode II gegenüber gestellt.

Tabelle XXVIII.

Verbindung	Methode I	Methode II
$PtO_2, 4H_2O$		0,93 V
$PtO_2, 3H_2O$	0,98 V	0,86 V
$PtO_2, 2H_2O$	0,96 V	0,74 V
$PtO_2, 2H_2O$	0,95 V	0,45 V

[1] Inaug.-Diss. Zürich (1908).

Hieraus folgt, dass die Methode I sehr unsicher und daher für Untersuchungen von wenig beständigen Verbindungen die Methode II vorzuziehen ist.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist der höchste für eine Platinverbindung gefundene Wert 0,98 V. Dieser Wert ist wesentlich niederer als jener einer mit O_2 beladenen Elektrode. Es sind in der vorliegenden Arbeit die Potentiale mehrerer bekannter Platinoxydverbindungen bestimmt, aber es zeigt sich, dass auf diese Weise der endgültige Beweis der Oxydtheorie der Sauerstoffelektrode (siehe Einleitung) noch nicht erbracht ist. Im Nachfolgenden seien anhangsweise noch einige Versuche in dieser Richtung mitgeteilt, bei denen zu den Platinoxydtetrahydraten noch ein oxydierender Körper zugefügt wurde, in der Hoffnung, vielleicht so zu der Substanz zu gelangen, welche den Wert der Knallgaskette bedingt.

Als solcher wurde Natriumpersulfat gewählt.

Versuche über das Potential des Platindioxydtetrahydrats in Gegenwart von Persulfat.

1. Versuch. Alkalische Platinlösung wurde in die konische Löffelelektrode, die sich in verdünnter H_2SO_4 befand, einfliessen lassen. Das Potential stieg auf 0,88 V und blieb auch nach der Zufügung einer kleinen Menge einer konzentrierten Lösung von $Na_2S_2O_8$ auf diesem Werte stehen.

2. Versuch. Alkalische Platinlösung wurde in die Elektrode gefüllt; das Potential stieg langsam auf 0,98 V und blieb auch beim Zufliessenlassen eines langsamen Stromes von Persulfatlösung konstant.

3. Versuch. Das letzte Experiment wurde wiederholt, nur wurde das Persulfat sukzessive in kleinen Mengen zugesetzt: das Potential stieg schliesslich auf 1,04 V.

4. Versuch. Die Persulfatlösung wurde so rasch als möglich zugefügt, nachdem die Platinlösung in den Löffel eingeflossen war; das Potential ergab sich zu 0,97 V.

5. Versuch. Zuerst wurde Persulfat in die Elektrode einfliessen gelassen, dann die Platinlösung, dann abermals Persulfatlösung in langsamem Strome; das Potential stieg bis zum Endwerte von 1,058. Die Entladung wurde durch zwei Minuten unterbrochen. Das Potential war inzwischen auf 1,072 V gestiegen. Nach einer Unterbrechung von weiteren dreizehn Minuten stieg es bis auf 1,078 V und blieb sodann konstant.

Während der Zeit, in der dieses Potential erreicht wurde, hatte sich der Elektrolyt mit gasförmigem Sauerstoff gesättigt, der von der Reaktion des Persulfats mit der Schwefelsäure herrührte.

Versuche mit $Na_2S_2O_8$ in Säure.

0,8 gr Persulfat wurden in 200 cc $N/_1\,H_2SO_4$ gelöst und die Messungen mit diesem Elektrolyten gemacht.

6. Versuch. Fünffache N-Essigsäure wurde in den Löffel gegeben und hierauf die alkalische Platinlösung, das Potential stieg bis zum konstanten Wert von 0,94 V. Weitere Zugaben von CH_3COOH oder Unterbrechung der Entladung hatten keinen Einfluss.

7. Versuch. Obiger Versuch wurde wiederholt, aber dabei die Essigsäure weggelassen. Das beobachtete Potential war dasselbe.

8. Versuch. 4,87 gr Persulfat wurden zu der Säure hinzugefügt, dann wurde alkalische Platinlösung zugesetzt; das Potential stieg auf 0,94 V und dann langsam weiter bis 1,077 V. Gleichzeitig wurden Gasblasen bemerkt.

9. *Versuch.* Dieser bestand in einem blinden Versuch ohne Platinlösung. Es wurden 4,22 gr Persulfat zu 200 cc der $N/_1\,H_2SO_4$ hinzugefügt, in der die Messungen durchgeführt wurden. Das Potential stieg, nachdem es einige Zeit bei 0,93 und 0,99 V stehen geblieben war, bis auf 1,11 Volt. Auch hier wurden Gasblasen beobachtet.

Zwischen den obigen Resultaten bestehen ziemlich grosse Widersprüche, die ihre Erklärung wohl in der äusserst labilen Natur der Zwischenprodukte und in den mangelhaft definierbaren Nebenreaktionen finden. Immerhin ist auch aus diesen Werten ersichtlich, dass es sich nicht um blosse Sättigungs- oder Absorptionserscheinungen handeln kann, da die Werte für das Potential sich nicht stetig verändern, sondern eine stufenweise Zunahme des Potentials stattfindet, also dass hier ein Gegenstück zu den Beobachtungen bei den Entladekurven vorliegt, die ja auch stufenweise verlaufen.

ANHANG.

Bemerkungen über die Hg Hg_2SO_4 H_2SO_4 Normalelektrode, empfohlen durch Wilsmore.

Im Laufe dieser Arbeit wurde eine Anzahl von Hg | Hg_2SO_4 | H_2SO_4-Elektroden angefertigt und als Normalelektroden bei der Bestimmung der Platinpotentiale verwendet. Es zeigten sich gegenüber den Wasserstoffelektroden gewisse Schwankungen, die eine Überprüfung der Merkurosulfatelektrode als wünschenswert erscheinen liessen. Es wurden daher diese Elektroden gegen Wasserstoffelektroden gemessen, wobei verschiedene Wasserstoffelektroden und Merkurosulfatelektroden verschiedener Form zur Verwendung kamen. Sämtliche der benützten Elektroden wurden auch unter einander verglichen. Es zeigte sich, dass die Wasserstoffelektroden sich vollkommen konstant verhielten, was übrigens auch von anderer Seite bereits betont wurde; dagegen zeigten die Merkurosulfatelektroden Veränderungen. Zieht man in Betracht, dass die ersteren in der vorliegenden Arbeit in zwei verschiedenen Formen angewandt und öfters untereinander verglichen wurden, wobei sie sich als sehr konstant erwiesen, dass ferner auch in anderen Untersuchungen ihre Konstanz hervorgehoben wird, so muss der allmähliche Abfall des Potentials der genannten Kombination einem Fehler in der Quecksilberelektrode zugeschrieben werden.

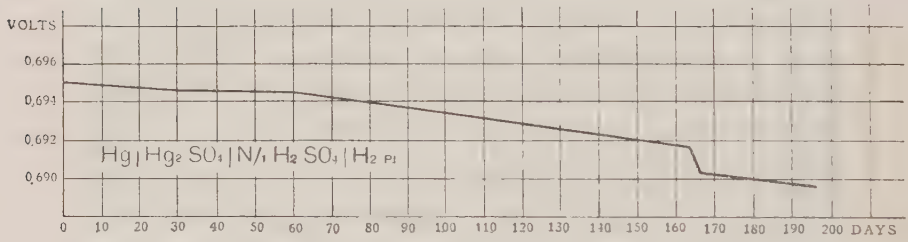
Die Elektroden wurden aus *Kahlbaum*'schen reinsten Chemikalien hergestellt, und als Elektrolyt diente N/1 H_2SO_4.

Die nachfolgenden Kurven zeigen, unter Übergehung der kleinen täglichen Schwankungen, das allgemeine Verhalten

der Zellen während einiger Monate. Bei dreien der vier unter Beobachtung stehenden war das Anfangspotential identisch oder wenigstens praktisch identisch mit dem von *Wilsmore* gefundenen (0,6953 V).

Die Elektroden No. 2 und 3 verhielten sich gleich und so wie die Kurve zeigt; No. 5 fiel in 42 Tagen ganz regelmässig von 0,6953 auf 0,6937 V, No. 4 während derselben Zeit von 0,6968 auf 0,6955 V; der Anfangswert war also höher als er hätte sein sollen.

Die Änderungen des Potentials sind allerdings nicht sehr gross, aber doch ausreichend, um die Elektrode als nicht vollständig konstant zu charakterisieren. Für länger dauernde Versuche ist daher die Wasserstoffelektrode wegen ihrer Konstanz bei weitem vorzuziehen.



CURRICULUM VITAE.

Am 26. September 1881 in London geboren, besuchte ich von 1889—1897 verschiedene Schulen in England und der französischen Schweiz; teilweise wurde ich auch von Hauslehrern unterrichtet.

Von 1897 bis 1900 besuchte ich die *St. Paul's School* in London, an der ich kurz vor meinem Abgang den „Special Chemistry Prize" erwarb. Nach vorläufiger Arbeit am *Royal College of Science* in London trat ich in dieses Institut ein, absolvierte die regulären Kurse von 1901—1904 und erhielt dann die „Associateship in Chemistry (A. R. C. Sc.)." Die wichtigsten der hier gehörten Vorlesungen sind folgende:

Anorganische Chemie . . .	Prof. W. A. Tilden.
Organische Chemie	Assist. Prof. M. O. Forster.
Physikalische Chemie . . .	Dr. J. C. Philip.
Physik	Prof. Callendar.
Mechanik	Prof. J. Perry.
Geologie	Prof. J. W. Judd.

Von 1904—1905 arbeitete ich am *University College* in London unter Prof. Sir William Ramsay. Dort hörte ich:

Elektrochemie	Mr. N. T. M. Wilsmore.
Geologie	Prof. E. J. Garwood.
Organische Chemie	Prof. N. J. Collie. Dr. S. Smiles.

ferner noch einige Vorlesungen bei Sir William Ramsay und anderen.

Hier bestand ich folgende Examen: „Associateship of the Institute of Chemistry" (A. I. C.) und „Bachelor of Science" of London University, with honours (B. Sc. Hons. [Lond.]).

Von August 1905 bis Dezember 1907 (ein Semester musste ich wegen Krankheit aussetzen) arbeitete ich am Zürcher Polytechnikum unter Prof. Dr. R. Lorenz. Zuerst absolvierte ich den Kursus in praktischer Elektrochemie und verwandte davon $2^1/_2$ Semester auf meine Doktorarbeit.

Die in dieser Zeit gehörten hauptsächlichsten Vorlesungen sind folgende:

Anorganisch-chemische Technologie (1 Sem.)	Prof. Dr. G. Lunge.
Heizung	
Physik (1 Sem.)	Prof. Dr. Weiss.
Maschinenlehre	Prof. A. Weber.
Industrielle Einrichtung . . .	
Allgemeine Elektrochemie . .	Prof. Dr. R. Lorenz.
Technische Elektrochemie . .	
Organische Elektrochemie . .	Privatdoz. Dr. F. Kaufler.
Geologie der Schweiz	Prof. Dr. Alb. Gleim.
Uebungen in Gesteinsbestimmungen	Prof. Dr. Grubenmann.